

SÉRIE A, N° 1379

N° D'ORDRE :

2244

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Georges MIGNONAC

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES IMINES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *13* janvier 1933, devant la Commission d'Examen.

MM. PERRIN, *Président.*

URBAIN, }
BLAISE, } *Examineurs.*

PARIS

SOCIÉTÉ G^{ie} D'IMPRIMERIE ET D'ÉDITION

RUE CASSETTE, 17

—
1933



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547502_0045

SÉRIE A, n° 1379

N° D'ORDRE :

2244

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Georges MIGNONAC

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES IMINES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le janvier 1933, devant la Commission d'Examen.

MM. PERRIN, *Président.*

URBAIN, }
BLAISE, } *Examineurs.*

PARIS

SOCIÉTÉ G^{ie} D'IMPRIMERIE ET D'ÉDITION

RUE CASSETTE, 17

—
1933

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.
Doyen honoraire M. MOLLIARD.

Professeurs honoraires

H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
Emile PICARD.
RÉMY PERRIER.
LÉON BRILLOUIN.
A. DEREIMS.

E. GOURSAT . . . Analyse supérieure et algèbre supérieure.
P. JANET Electrotechnique générale.
F. WALLERANT . . . Minéralogie.
P. PAINLEVÉ . . . Mécanique analytique et mécanique céleste.
M. CAULLERY . . . Zoologie (Evolution des êtres organisés).
Emile BOREL . . . Calcul des probabilités et Physique mathém.
H. ABRAHAM . . . Physique.
M. MOLLIARD . . . Physiologie végétale.
E. CARTAN Géométrie supérieure.
Gabriel BERTRAND. Chimie biologique.
Jean PERRIN . . . Chimie physique.
L. LAPICQUE . . . Physiologie générale.
M^{me} P. CURIE . . . Physique générale et radioactivité.
G. URBAIN Chimie générale.
L. MARCHIS . . . Aviation.
E. VESSIOT . . . Théorie des fonctions et théorie des transformations.

Professeurs

A. COTTON Physique générale.
J. DRACH Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY . . . Physique.
R. LESPIEAU . . . Théories chimiques.
P. PORTIER Physiologie comparée.
Charles PÉREZ . . . Zoologie.
E. BLAISE Chimie organique.
P.-A. DANGEARD . . Botanique.
LÉON BERTRAND. Géologie structurale et géologie appliquée.
E. RABAUD Biologie expérimentale.
G. JULIA Calcul différentiel et calcul intégral.
Paul MONTEL . . . Mécanique rationnelle.
V. AUGER Chimie appliquée.
P. WINTREBERT. Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSQ Biologie maritime.
Eugène BLOCH . . . Physique théorique et physique céleste.
N. Etude des combustibles.
L. LUTAUD Géographie physique et géologie dynamique.
Henri VILLAT . . . Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB Géologie.
P. PASCAL Chimie minérale.
E. ESCLANGON . . . Astronomie.
H. BÉNARD Mécanique expérimentale des fluides.
C. MAUGUIN . . . Minéralogie.
L. BLARINGHEM . . Botanique.
A. GUILLIERMOND. Botanique (P. C. N.).
A. DENJOY Mathématiques générales.
A. DUFOUR Physique (P. C. N.).
H. BÉGHIN Mécanique physique et expérimentale.
DE BROGLIE . . . Théories physiques.



E. PÉCHARD . . . Chimie (Enseig^t P. C. N.).
A. GUILLET . . . Physique.
M. GUICHARD . . Chimie minérale.
A. MICHEL-LÉVY. Pétrographie
H. MOUTON . . . Chimie physique
L. DUROYER . . . Optique appliquée.
M. JAVILLIER . . Chimie biologique.
ROBERT-LÉVY . . Zoologie.
A. DEBIERNE . . Radioactivité.
E. DARMOIS . . . Physique.
G. BRUHAT . . . Physique.
F. PICARD . . . Zoologie (Evolution des êtres organisés).
L. JOLEAUD . . . Paléontologie.
M. FRÉCHET . . Calcul des Probabilités et Physiques mathématiques.
M^{me} RAMART-LUCAS Chimie organique.

FOCH Mécanique expérimentale des fluides
PAUTHENIER . . . Physique (P. C. N.).
VILLEY Mécanique physique et expérimentale.
LABROUSTE . . . Physique du Globe.
FREUNDLER . . . Chimie (P. C. N.).
PRENANT Zoologie.
P. JOB Chimie générale.
CHRÉTIEN Optique appliquée.
BOHN Zoologie (P. C. N.).
COMBES Sciences nat. (P. C. N.)
GARNIER Mécanique rationnelle.
PÉRÈS Mécanique des fluides.
HACKSPILL . . . Chimie (P. C. N.).
LAUGIER Physiologie générale.
TOUSSAINT . . . Technique aéronautique.

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire . . D. TOMBECK.

A LA MÉMOIRE DE MES MAÎTRES

Charles MOUREU

Alphonse MAILHE

Humble expression
de ma profonde gratitude.

A MON CHER MAITRE

M. Paul SABATIER

Membre de l'Institut.
Doyen honoraire de la Faculté des Sciences de Toulouse,
Prix Nobel.

Hommage de respect
et d'affectueuse reconnaissance

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION

A

L'ÉTUDE DES IMINES

INTRODUCTION

Le terme « imine », suivant les auteurs, a été employé pour désigner plusieurs sortes bien distinctes de composés qui ont pour caractère commun de posséder dans leur molécule le résidu bivalent $= \text{NH}$:

1° les corps dérivants des aldéhydes ou des cétones par substitution à l'oxygène fonctionnel du résidu : $= \text{NH}$;

2° les animes secondaires $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{R}' \end{array} > \text{NH}$ plus particulièrement

les animes hétérocycliques :

3° les imides $\begin{array}{c} \text{RCO} \\ \diagdown \\ \text{RCO} \end{array} > \text{NH}$

observons cependant que le nom d'imine est plus souvent réservé aux dérivés aldéhyques ou cétoniques. La nomenclature actuelle tend d'ailleurs à réserver ce nom à ces sortes de composés qui sont caractérisés par l'existence dans leur molécule du groupement fonctionnel $> \text{C} = \text{NH}$. Dans

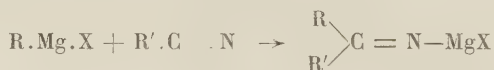
l'exposé qui va suivre, c'est cette fonction que nous désigne-

rons sous le nom de fonction imine réservant le nom d'aldimine aux dérivés aldéhydiques et celui de cétimines aux dérivés cétoniques.

Si les connaissances acquises actuellement sur les composés à fonction simple sont extrêmement nombreuses, il est curieux de remarquer combien font exception les dérivés iminés correspondant aux aldéhydes ou aux cétones. Ceci tient à l'instabilité de la plupart de ces composés. Instabilité qui varie d'ailleurs dans une très large mesure suivant la constitution ⁽¹⁾.

Le seul représentant de la série des aldimines est l'éthanalimine de M. Delepine et encore n'est-il connu que sous forme de trimère. Dans la série des cétimines on a signalé la diphenylcétimine (Hantsch et Kraft) et la carvénone imine (Harries et Majima) mais celles-ci préparées en très petite quantité n'ont donné lieu à aucune détermination de constantes et ont été décrites très sommairement.

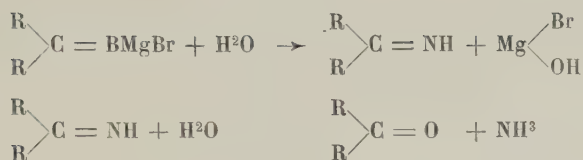
En 1901 E. E. Blaise ⁽²⁾ a institué une très élégante et très féconde méthode de synthèse des cétones en faisant agir les nitriles sur les dérivés organomagnésiens. Cette réaction conduit à des dérivés azotohalogéno magnésiens



et ceux-ci décomposés par l'eau conduisent à la cétone avec dégagement d'ammoniac. Pour fixer le mécanisme de l'hydrolyse Blaise a admis comme terme intermédiaire une cétimine

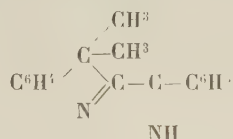
⁽¹⁾ Si l'on introduit dans une molécule une autre fonction en même temps que la fonction imine, celle-ci se trouve souvent stabilisée et les corps iminés à fonction complexe sont bien connus et ont fait l'objet d'un grand nombre de travaux (imino-alcools, imino-éther, imino-nitriles, auramines, etc.).

⁽²⁾ E.-E. BLAISE, *C. R.*, 433, 1217 (1901).



mais réalisant la décomposition du complexe magnésien par les acides dilués il n'a pas isolé cette base.

A notre connaissance la première observation signalant, dans la réaction de Blaise, la séparation du composé iminé intermédiaire a été faite par Plancher et Giumelli (1). Ces auteurs ont constaté que par condensation du diméthylindolénylformonitrile avec l'iodure de méthyl magnésium on obtient la cétone correspondante. Mais si l'on traite ce même nitrile par le bromure de phénylmagnésium, le rendement en cétone est moins bon et il reste dans les solutions un liquide huileux, incristallisable, dont l'analyse, et particulièrement la teneur en azote, correspond au dérivé iminé intermédiaire

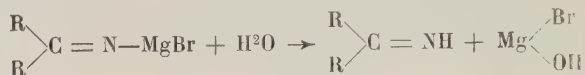


L'étude de cette substance n'a pas été poursuivie, ses constantes et ses propriétés ne sont pas indiquées. Il s'agit, d'ailleurs, d'un composé à fonction multiple dans lequel la fonction imine est stabilisée par les groupements qui l'entourent.

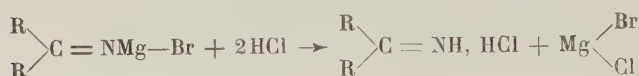
En 1913 nous avons, avec Ch. Moureu, repris l'étude de la réaction de Blaise et nous sommes parvenus à instituer un procédé régulier et général de préparation des cétimines

(1) PLANCHER et GIUMELLI, *Atti. Ac. Lincei*, t 48, p. 394-96 (1909).

simples en réalisant la décomposition du dérivé azotobromomagnésien soit par l'eau à basse température :



soit par le gaz chlorhydrique sec.



Suivant la nature des radicaux R et R', nous avons mis en œuvre l'une ou l'autre méthode.

Parmi les cétimines que nous avons étudiées, certaines sont stables, tandis que d'autres possèdent la propriété de s'unir à elles-mêmes avec perte d'ammoniac en donnant des corps d'une espèce toute nouvelle que nous avons appelés cétisocétimines, mais nos travaux ont été limités aux cétimines aromatiques et aux cétimines mixtes (aryl-alphatiques), par suite de difficultés rencontrées, soit au cours de l'action des nitriles sur les dérivés magnésiens, soit au moment de la décomposition du complexe ou de la séparation de la base. Les chercheurs qui, dans la suite, ont appliqué notre mode opératoire à la préparation de nouvelles cétimines (Grignard, Thitchibabin et Koriaguine, Bary, Bruylants, Jaspers, Mme Ramart-Lucas) n'ont également obtenu que des bases aromatiques ou mixtes.

Le présent travail a précisément pour but d'étendre nos connaissances sur les aldimines et les cétimines et leurs dérivés, pour cela j'ai institué de nouvelles méthodes d'obtention de ces composés et j'ai trouvé que parmi celles-ci les plus générales et les plus souples étaient les méthodes catalytiques.

J'ai tout d'abord cherché à obtenir les aldimines par hydrogénation partielle des nitriles ou des aldoximes et les

cétimines par réduction des cétoximes. Puis j'ai effectué la deshydrogénation des amines.

Au cours de ces recherches j'ai observé des réactions secondaires importantes en relation avec l'aptitude réactionnelle des imines. Ces réactions intéressantes à connaître pour fixer le mécanisme de l'hydrogénation catalytique des fonctions azotées, m'ont amené à examiner de plus près les conditions et le mécanisme de la condensation des aldimines et des cétimines.

Cet exposé comprendra trois parties :

Dans la première partie : 1° J'étudierai les modes de formation des aldimines par hydrogénation catalytique des nitriles, par deshydrogénation des amines primaires dérivées d'alcools primaires et par réduction des aldoximes. J'examinerai la stabilité de ces bases ;

2° J'indiquerai le mécanisme de l'hydrogénation de l'hydrobenzamide ;

3° J'examinerai l'hydrogénation catalytique des cétoximes et la deshydrogénation des amines primaires dérivées d'alcools secondaires.

La deuxième partie sera consacrée à l'étude du mécanisme de la condensation des imines.

Dans la troisième partie je montrerai le rôle des imines dans l'hydrogénation catalytique des fonctions azotées.

PREMIÈRE PARTIE

ALDIMINES ET CETIMINES

CHAPITRE I

ALDIMINES

J'ai déjà fait remarquer que l'on pouvait considérer les aldimines comme dérivant des aldéhydes par remplacement de l'oxygène par le groupement bivalent $=\text{NH}$. On pourrait penser que cette substitution est aisée et que l'ammoniac peut réagir sur les aldéhydes à la manière de l'hydroxylamine ou de l'hydrazine.



Mais l'action de l'ammoniac sur les aldéhydes conduit à des produits complexes dont la nature varie avec l'aldéhyde servant de point de départ : Le méthanal conduit à l'hexaméthylène tétramine, l'éthanal à l'aldéhydrate d'ammoniaque polymérisé, l'aldéhyde benzoïque à l'hydrobenzamide, etc.

Cependant ce procédé simple a permis à Delépine ⁽¹⁾ de montrer l'existence de la seule aldimine connue à l'état libre et de la préparer sous forme de trimère. Delépine a constaté

(1) DELÉPINE, *C. R.*, 125, p. 931 (1898).

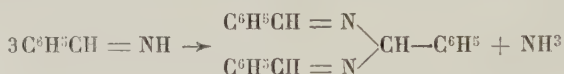
que l'aldéhydrate d'ammoniaque, abandonné dans le vide sec, se transformait peu à peu en une nouvelle substance également blanche et cristallisée mais d'aspect et de forme cristalline nettement différente. Les analyses et les déterminations de poids moléculaires, par cryoscopie, ont conduit Delépine à montrer que la nouvelle substance n'était autre que le trimère $(\text{CH}^3\text{CH}=\text{NH})^3$ de l'éthanalimine. L'étude thermochimique de cette base et celle de l'aldéhydrate d'ammoniaque montra, en outre, que celui-ci pouvait être considéré comme l'hydrate de l'éthanalimine.

Ce trimère de l'éthanalimine est assez stable, il fond à 83° et peut être distillé sans décomposition à $123-124^\circ$ sous 760 mm. A température plus élevée il se dépolymérise et Delépine a pu montrer que la densité de vapeur déterminée à 261° correspond au monomère.

On connaît encore la benzaldimine, mais seulement sous forme de chlorhydrate $(\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}=\text{NH}, \text{HCl})$. Ce sel a été préparé par Busch ⁽¹⁾ par action de l'acide chlorhydrique sec sur la « Phényldithiobiazolonbenzalsulfime » et plus commodément par action de l'acide chlorhydrique sur l'hydrobenzamide en présence d'alcool. Il se présente sous la forme de paillettes blanches, solubles dans l'acide acétique et fondant à 181° . Busch a examiné l'action de l'eau, de l'alcool, de l'aniline et de la phénylhydrazine, et toutes ces réactions correspondent bien à un chlorhydrate de benzaldimine. Ce savant a également tenté d'isoler la base à l'état libre en faisant agir l'ammoniac, sur le chlorhydrate en présence d'un solvant. Il a observé une précipitation de chlorhydrate d'ammoniaque, mais les essais poursuivis en vue d'isoler la base n'ont pas abouti. Celle-ci se transforme rapidement, en une substance cristalline. Dans son mémoire Busch a indiqué que la benzaldimine est une base éminemment instable, se

(¹) BUSCH, *Ber.* 29, p. 2137.

condensant avec dégagement d'ammoniac et formation d'hydrobenzamide



A partir de la « phényldithiobiazolonecinnamalsulfime » Busch a préparé le chlorhydrate de cinnamaldimine $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}=\text{NH}.\text{HCl}$. Ce sel commence à se décomposer à 100° et fond à 170° en donnant une masse noire, mais son étude n'a pas été poursuivie et aucune tentative n'a été faite pour isoler la base à l'état libre.

Je me suis proposé de rechercher s'il était possible, par d'autre voie, d'isoler les aldimines, soit à l'état libre soit sous forme de dérivés. Dans ce but j'ai examiné l'hydrogénation catalytique des nitriles la deshydrogénation des amines, l'hydrogénation catalytiques des aldoximes.

CHAPITRE II

SUR LA FORMATION DES ALDIMINES DANS L'HYDROGÉNATION CATALYTIQUE DES NITRILES

L'hydrogénation des nitriles par voie chimique en milieu alcalin (sodium et alcool) ou en milieu acide ($\text{Zn} + \text{HCl}$) conduit, avec plus ou moins de facilité, aux amines primaires correspondantes. Si l'on effectue l'hydrogénation catalytique par la méthode Sabatier et Senderens, on constate que l'amine secondaire se produit en quantité prépondérante, celle-ci est même accompagnée d'une certaine proportion d'amine tertiaire ⁽¹⁾. Cette formation d'amine secondaire est également observée en mettant en œuvre les différentes méthodes d'hydrogénation des nitriles en milieu neutre, que l'on procède par voie chimique ou par voie catalytique. C'est ainsi que Bruner et Rapin ⁽²⁾ en utilisant un alliage facilement décomposable par l'eau (magnésium activé, alliage Dewarda) ont réduit, en milieu hydroalcoolique, un certain nombre de nitriles. A côté de l'amine primaire, ils ont observé la formation de l'amine secondaire, de gaz ammoniac, et d'aldéhyde. Paal et Gerum ⁽³⁾ en appliquant au benzonitrile leur méthode d'hydrogénation catalytique basée sur l'emploi du palladium colloïdal en milieu hydroalcoolique ont obtenu un mélange de benzylamine, de dibenzylamine d'ammoniac et d'un peu d'aldéhyde benzoïque. Dans

(1) SABATIER et SENDERENS, *C. R.*, **140**, p. 482 (1905).

(2) BRUNER et RAPIN, *Schw. voch. chem. pharm.*, **46**, p. 435 (1908).

(3) PAAL et GERUM, *Ber*, **42**, p. 1554 (1908).

ces deux réactions l'on voit apparaître l'aldéhyde dont la formation est due à l'hydrolyse de l'imine ($\text{RCH} = \text{NH}$) tout d'abord formée. Paal et Gerum se sont préoccupés de l'origine de la dibenzylamine ; ils ont admis que l'aldéhyde benzoïque en réagissant sur l'ammoniac issu de l'hydrolyse de l'imine donne l'hydrobenzamide ; l'hydrobenzamide hydrogénée conduit à un mélange de benzylamine et de dibenzylamine ainsi que l'a montré O. Fischer ⁽¹⁾.

J'ai repris l'étude de l'hydrogénation catalytique des nitriles en milieu liquide et à température peu élevée, mais en opérant en milieu rigoureusement anhydre et d'autre part en utilisant comme catalyseur le nickel qui, en milieu liquide, est moins actif que le palladium et le platine, et offre la possibilité de saisir plus facilement les différents stades de l'hydrogénation. Le nickel présente encore sur les métaux précieux l'avantage de fonctionner normalement en milieu alcalin.

J'ai examiné l'hydrogénation des nitriles aromatiques ; c'est dans ce cas, en effet, que les étapes intermédiaires doivent le plus facilement être mises en évidence : les imines étant plus stables et donnant des produits de condensation d'autant moins complexes que le radical supportant la fonction est plus électronégatif.

Technique de l'hydrogénation. — Le nitrile est mis en solution dans l'alcool absolu ou dans l'éther anhydre. Dans cette solution on met en suspension le nickel réduit de son oxyde vers 300°. Par une agitation suffisamment énergique dans une atmosphère d'hydrogène, maintenue à une pression voisine de la pression atmosphérique, on réalise un contact intime de la poudre métallique du liquide et du gaz. Pratiquement l'hydrogénation est effectuée dans une fiole conique

(1) O. FISCHER, *Ann.* 241, p. 323.

munie d'une tubulure deux fois recourbée. Par cette tubulure la fiole est mise en communication avec un volumétre renfermant l'hydrogène. Le bouchon de la fiole est muni d'un thermomètre et d'un tube qui permet la purge de l'appareil au début de l'opération. Pendant l'hydrogénation la fiole est constamment agitée sur une machine à secousse (fig. 1).

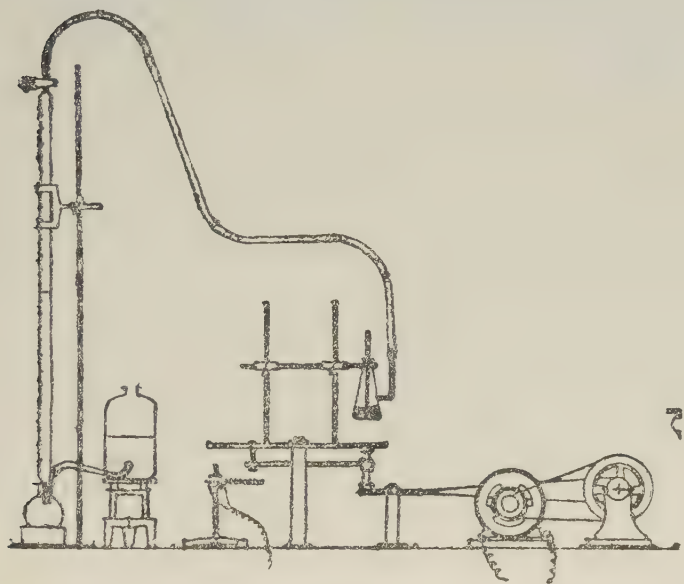


Fig. 1.

Hydrogénation du benzonitrile. — J'indiquerai deux essais l'un effectué en solution dans l'alcool absolu, l'autre en solution dans l'éther anhydre.

Essai I. — 10 gr. de benzonitrile sont dissous dans 25 cc. d'alcool absolu et dans la solution on ajoute 5 gr. de catalyseur. L'hydrogénation est effectuée à la température

de 14°. L'absorption de l'hydrogène a lieu très régulièrement (courbe fig. 2); l'opération est interrompue quand on a fixé un volume de gaz correspondant à une molécule d'hydro-

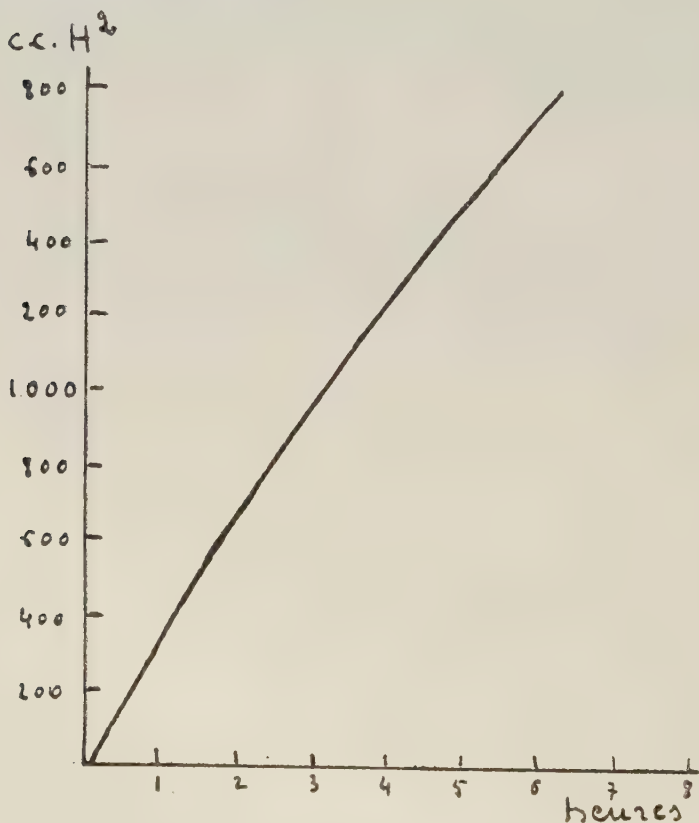


Fig. 2.

gène pour une molécule de nitrile (2000 cc. H₂ à 0 et 760). On sépare le catalyseur par centrifugation. La solution légèrement colorée en jaune paille possède une forte odeur d'ammoniacque. On chasse le solvant et distille le résidu dans le vide.

On sépare :

(1)	100°/10 mm.	4 gr.
(2)	135°-140°/4 mm.	1 gr.
(3)	142°-145°/4 mm.	3 gr. 1

Traitement de la fraction (1) :

La fraction (1) est dissoute dans l'éther anhydre et traitée par le gaz chlorhydrique sec. On obtient un précipité de chlorhydrate (1 g. 50).

Analyse du chlorhydrate :

a) *Dosage de Cl* : Subst = 0g3630 25 cc. NO_3Ag n/10 Cl % 24.4.

Calculé Cl % pour $\text{C}^6\text{H}^5 \text{CH} = \text{NH}$. HCl 25,1 %

$\text{C}^6\text{H}^5 \text{CH}_2 \text{NH}_2$ HCl 24,7 %

Ce dosage indique une teneur en chlore intermédiaire entre celle du chlorhydrate de benzaldimine et celle du chlorhydrate de benzylamine. Par hydrolyse l'on pourra aisément se rendre compte de la nature de ce chlorhydrate.

b) *Hydrolyse* : Le chlorhydrate (p = 0g. 3031) est traité par HCl dilué, on chauffe au B. M., on perçoit une légère odeur d'aldéhyde benzoïque. Après refroidissement, on épuise la solution à l'éther. La partie aqueuse est évaporée dans une capsule de platine. Résidu p = 0 g. 2980. Ce sel fond à 244°. Purifié il fond à 246° : point de fusion du chlorhydrate de benzylamine.

La fraction bouillant au-dessous de 100°/10 mm. est constituée par du nitrile en excès et de la benzylamine, mais ne renferme pas une quantité appréciable de benzaldimine.

Traitement de la fraction (3) :

La fraction (3) (1 gr.) dissoute dans l'éther anhydre (25 cc.) et traitée par le gaz chlorhydrique sec : Il se précipite un chlorhydrate blanc (1 gr. 02). Celui-ci est soluble dans l'eau ;

mais, la solution, limpide au début, se trouble rapidement. En même temps apparaît une odeur très nette d'aldéhyde benzoïque.

Ces résultats permettent de penser que la fraction (3) est constituée par de la benzalbenzylamine. $C^6H^5CH = N - CH^2C^6H^5$. Le dédoublement du chlorhydrate par hydrolyse et le dosage de chlore dans ce sel confirment cette supposition.

Analyse du chlorhydrate :

a) *Hydrolyse* : Substance = 0 g. 328. On dissout dans 25 cc. d'eau, ajoute quelques gouttes de HCl, chauffe au bain-marie. Après refroidissement la solution est épuisée à l'éther, puis évaporée au bain-marie dans une capsule de platine.

On recueille 0 g. 2045 d'un chlorhydrate blanc, très pur, dant à 246-248°, qui est identifié avec le chlorhydrate de benzylamine.

(Théorie pour $C^6H^5CH = NCH^2C^6H^5HCl = 0$ g. 2034).

La solution éthérée abandonne de l'aldéhyde benzoïque, celui-ci, agité avec une solution de sulfate d'hydrazine, donne la benzalhydrazone fondant à 95°.

b) *Dosage de chlore* : Le dosage est effectué sur le chlorhydrate brut, précipité de la fraction (3).

Substance : 0,247 NO³Ag N/10 = 11 cc.² Cl % = 15,4
calculé pour $C^6H^5CH = N - CH^2C^6H^5HCl$ % = 15,33

La benzalbenzylamine est un liquide incolore très réfringent. Eb: 142-143/4 mm. et 173-174/10 mm. Nd 17° 5 = 1.6011 le chlorhydrate fond à 148°-150°.

Essai II. — J'ai utilisé comme solvant l'éther anhydre et opéré avec :

8 gr. Nickel

15,5 gr. Benzonitrile

15 cc. Ether anhydre

La température a été maintenue à 14-15°. L'absorption de l'hydrogène est régulière (courbe fig. 3).

L'opération a été interrompue après la fixation de 3120 cc. de H^2 soit environ 1 mol. d'hydrogène pour 1 mol. de nitrile.

La séparation du catalyseur est effectuée comme dans l'essai I, la solution étherée, colorée en jaune, est évaporée et le résidu (15 gr.) est soumis à la distillation fractionnée. L'on sépare deux fractions, l'une bouillant à 80-86° sous 19 mm. (9 gr.), l'autre bouillant à 150° sous 4 mm. 5 (Nd 18°

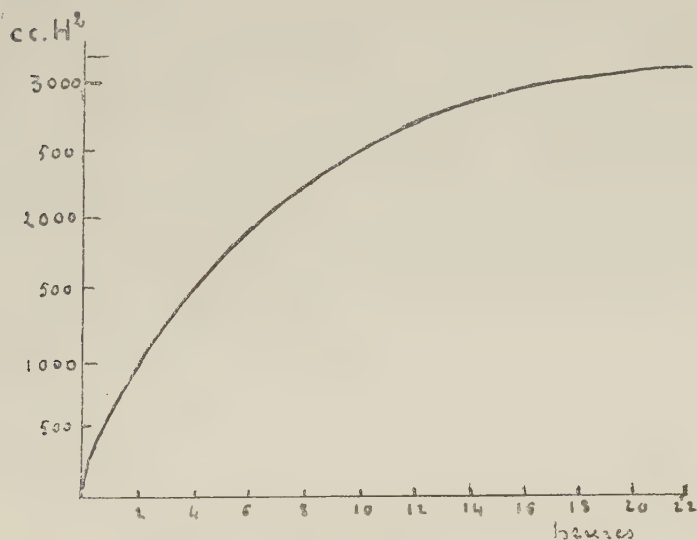


Fig. 3.

= 1.6010) (4 gr. 5). Cette dernière est constituée par de la benzalbenzylamine et peut être dédoublée quantitativement, par hydrolyse, en benzaldéhyde et en benzylamine.

La première partie, en solution dans l'éther anhydre, traitée par le gaz chlorhydrique sec conduit à un précipité de

chlorhydrate (2 gr. 5), celui-ci a été identifié avec le chlorhydrate de benzylamine.

Dans cette nouvelle expérience je n'ai pu mettre en évidence la formation de chlorhydrate de benzaldimine.

Hydrogénation de orthotolunitrile. — J'ai soumis à l'action de l'hydrogène un mélange renfermant :

15 gr. orthotolunitrile

25 cc. éther anhydre

6 gr. nickel

température = 18°.

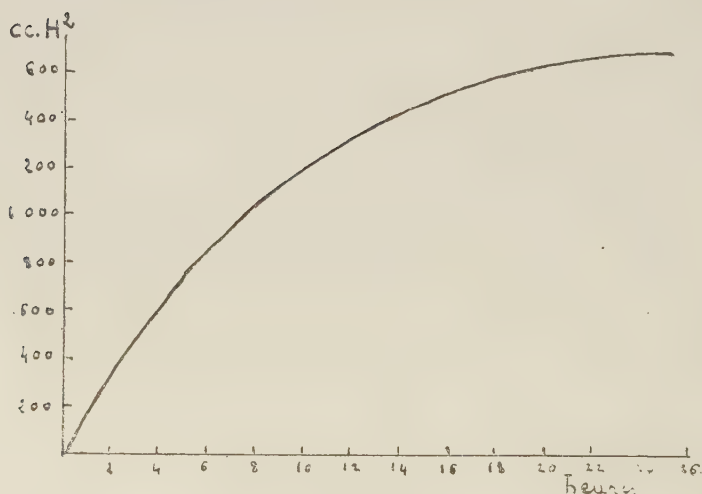


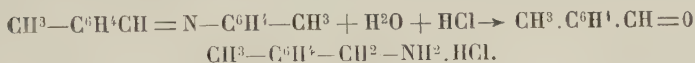
Fig. 4

L'absorption de l'hydrogène est régulière (courbe fig. 4). Après séparation du catalyseur la solution éthérée est à peine colorée en jaune paille.

On chasse l'éther et le résidu est distillé dans le vide. On sépare deux fractions :

- (1) Eb : 74°-85° sous 9 mm/11 gr.
- (2) 83°-163° sous 5 mm/1 gr.
- (3) 170°-171° sous 5 mm/1 gr.

Cette dernière fraction, soumise à l'hydrolyse par l'acide chlorhydrique dilué, est quantitativement dédoublée en O.méthylbenzylamine et en aldéhyde O.méthylbenzoïque. Elle correspond à l'O.méthylbenzal O.méthylbenzylamine.



Dédoublément par hydralyse de la fraction 170°-171° :
On traite par HCl 2 N, puis évapore à sec.

Subst. 0 g., 770 trouvé :	$\text{CH}^3.\text{C}^6\text{H}^4\text{CH}^2\text{NH}^2.\text{HCl}$	0 g., 56
	calculé	0 g., 58

La première fraction est mise en solution dans l'éther anhydre et traitée par HCl sec, on précipite 3 gr. de chlorhydrate de O.méthylbenzylamine, sans pouvoir déceler le chlorhydrate d'O.méthylbenzalimine.

Je fais remarquer que dans cette expérience la solution étherée est moins colorée que dans le cas du benzonitrile et que d'autre part, le produit de condensation (base de Schiff) est moins abondant.

Hydrogénation du nitrile paratoluïque. — J'ai traité 12 gr. de nitrile paratoluïque, en solution dans 25 cc. d'alcool absolu, en présence de 6 gr. de nickel. L'hydrogénation effectuée à la température de 14° est représentée par la courbe (fig. 5).

J'ai absorbé 1 molécule d'hydrogène pour une molécule de nitrile. Après réparation du catalyseur, la solution est à

peine colorée. Abandonnée, elle laisse déposer des cristaux fondant vers 84° .

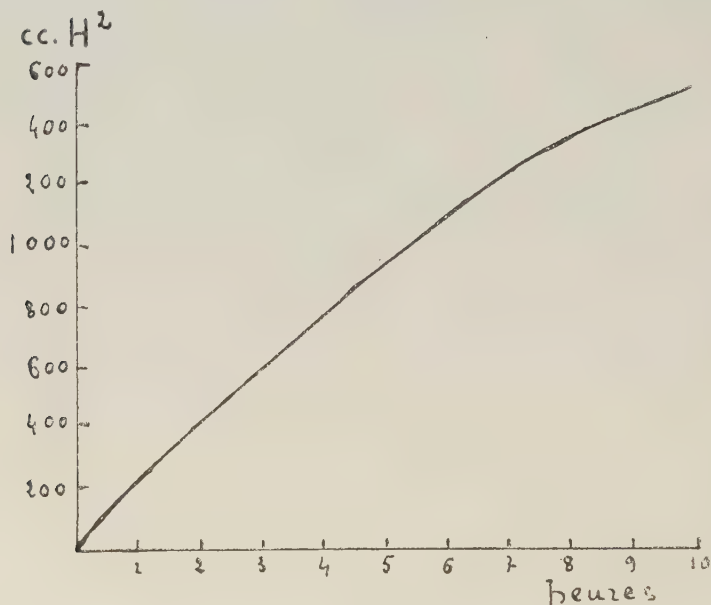


Fig. 5.

Si l'on chasse le solvant et distille le résidu dans le vide.
On sépare :

- I. 60° - 85° sous 4 mm. 6 gr. 3.
- II. 156° - 157° sous 3^{mm}5 4 gr.

La dernière fraction se solidifie immédiatement. Par recrystallisation dans l'alcool elle conduit à de belles tables incolores fondant à 84° . C'est la p.méthylbenzal p.méthylbenzylamine. Soumis à l'hydrolyse en présence d'acide

chlorhydrique aqueux ce produit est dédoublé en para-méthylbenzaldéhyde et para méthylbenzylamine.

Analyse : Substance 0 g. 2256; H²O: 0 g. 1550; CO²: 0,7127

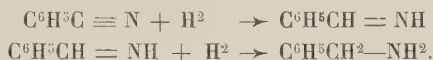
H % : 7,62 C % 86,12

Calculé pour CH³.C⁶H⁴.CH = N. C⁶H⁴ — CH³

H % : 7,60 C % 86,1

Quant à la première fraction, mise en solution dans l'éther anhydre, puis, traitée par le gaz chlorhydrique sec, elle conduit à un chlorhydrate (2 gr.) entièrement constitué par du chlorhydrate de p.méthylbenzylamine.

Interprétation des résultats. — La production de corps du type de la benzalbenzylamine dans les expériences que je viens de décrire, montre que l'hydrogénation des nitriles est progressive et a lieu en passant par l'intermédiaire de l'aldimine.



Ceci étant indiqué, deux processus peuvent conduire à la benzalbenzylamine :

I. L'action de l'imine sur l'amine avec dégagement d'ammoniac



II. La condensation de l'imine. Avec formation de hydrobenzamide



En effectuant l'hydrogénation de l'hydrobenzamide dans les mêmes conditions que celle du benzonitrile, nous verrons plus loin que cette base est tout d'abord dédoublée en

benzaldimine et benzalbenzylamine, que l'aldimine issue de ce dédoublement est en partie hydrogène et en partie condensée. La condensation conduisant à une nouvelle formation d'hydrobenzamine, on retrouve une proportion de benzalbenzylamine plus élevée que celle correspondant à un dédoublement théorique.

L'hydrogénation du benzonitrile a lieu conformément à ce mécanisme. Dans les conditions où je me suis placé elle conduit, en effet, à un mélange renfermant sensiblement les mêmes proportions de benzylamine et de benzalbenzylamine que le mélange résultant de l'hydrogénation et de l'hydrobenzamide.

CHAPITRE III

FORMATION D'ALDIMINES PAR DÉSHYDROGÉNATION DES AMINES PRIMAIRES D'ALCOOL PRIMAIRE ⁽¹⁾

MM. Sabatier et Gaudion ⁽²⁾ et MM. Mailhe et de Godon ⁽³⁾ ayant montré qu'en présence de nickel divisé maintenu à 225°-250° l'on pouvait transformer les amines primaires d'alcool primaire en nitriles correspondants par déshydrogénation



Il m'a paru intéressant de vérifier si dans cette réaction, la perte d'hydrogène s'effectue par étape avec formation intermédiaire d'aldimine.

I. Déshydrogénation dans un courant d'azote.

Au cours d'une première série d'expériences j'ai dirigé dans un tube renfermant une trainée de nickel divisé maintenue à une température de 190°-230° les vapeurs de l'amine entraînées par un courant d'azote exempt d'oxygène. La benzylamine et la phényléthylamine ainsi traitée ont donné naissance à un dégagement d'ammoniac. Dans le condenseur qui suit le tube à catalyse, on recueille un liquide coloré en jaune, constitué par un mélange de nitrile, d'amine non transformé

⁽¹⁾ G. MIGNONAC, *Bull. Soc. Chim.*, t. 31, p. 236 (1922).

⁽²⁾ P. SABATIER et GAUDION, *C. R.*, 165, p. 224 (1917).

⁽³⁾ A. MAILHE et de GODON, *C. R.*, 165, p. 537 (1917).

et d'une petite quantité de substances goudronneuses. Le catalyseur est enrobé dans un goudron azoté, dont je n'ai pu retirer aucun produit défini. L'aldimine ne peut être isolée et, du fait de la température élevée, elle subit une altération profonde.

II. Déshydrogénation en présence de vapeur d'eau.

Dans l'impossibilité d'isoler l'aldimine ou ses produits de condensation, je me suis proposé de montrer son existence en la décomposant par l'eau au fur et à mesure de sa formation. Dans ce but j'ai dirigé dans le tube chauffé renfermant le catalyseur un mélange de vapeur d'amine et de vapeur d'eau entraîné par un courant d'azote. Les produits sont recueillis dans un condenseur renfermant une solution diluée (2N) d'acide chlorhydrique. Dans cette solution l'amine en excès et l'ammoniac se dissolvent sous forme de sel et l'aldéhyde peut être retiré soit par entraînement à la vapeur, soit par épuisement à l'éther ou au benzène. En suivant ce mode opératoire, j'ai pu constater qu'à 210° la butylamine conduit au butanal (R¹ 25 à 30 %), la benzylamine à l'aldéhyde benzoïque (40 %), la p. éthylbenzylamine à l'aldéhyde p. éthylbenzoïque (35 %), la phényléthylamine à l'aldéhyde phényléthylique (env. 10 à 15 %).

Nous verrons dans la suite que ces résultats présentent un intérêt pour préciser les constituants qui se trouvent en équilibre en présence du nickel aux températures où l'on fait généralement l'hydrogénation des nitriles par la méthode Sabatier et Senderens. Ils montrent, en effet, qu'à cette température l'aldimine peut se trouver en équilibre avec l'amine et le nitrile.

En outre, on peut établir sur cette réaction une méthode directe de passage des amines aux aldéhydes.

III. Déshydrogénation des amines en présence d'ammoniac.

Les divers essais, dont un petit nombre seulement est indiqué dans ce mémoire, que j'ai effectués en vue d'isoler la benzaldimine et la phényléthanaldimine, soit par hydrogénation progressive du nitrile, soit par déshydrogénation de l'amine, n'ont permis que d'entrevoir ces bases, mais non de les isoler, en raison de leur peu de stabilité. Cependant, dans un travail récent M. Escourrou ⁽¹⁾ signale que, sous pression réduite, soit en présence de nickel, soit en présence de platine, il est possible, par hydrogénation partielle du benzonitrile ou du cyanure de benzyle, d'isoler les aldimines correspondantes. Parmi ces substances, l'une d'elles, la phényléthanaldimine est même très stable puisqu'elle peut être distillée à la pression atmosphérique, à une température de 213-214°, en ne subissant qu'une très légère décomposition.

D'après ce qui a été indiqué au sujet de l'équilibre amine-imine en présence de métaux divisés tels que le nickel, on peut prévoir que la phényléthanaldimine pourra être également obtenue par déshydrogénation de la phényléthylamine. J'ai cherché à effectuer cette déshydrogénation en présence d'ammoniac en vue de stabiliser l'imine formée.

Deshydrogénation de la phényléthylamine en présence d'ammoniac. — Un tube à catalyse de 50 cm de long et de 18 mm de diamètre, renferme le nickel divisé (5 gr.) Ce tube est chauffé électriquement. Par l'une de ses extrémités on peut introduire, simultanément, l'ammoniac et la phényléthylamine. L'autre extrémité est reliée aux condenseurs. L'excès d'ammoniac, dirigé dans un récipient où circule de

(1) R. ESCOURROU, *Bull. Soc. Chim.* (1929), t. 45 p. 735.

l'eau courante, est absorbé; l'hydrogène se dégage et peut être mesuré.

En opérant ainsi on se trouve dans d'excellentes conditions pour réaliser la déshydrogénation de l'amine. En effet :

1. Cette base étant diluée dans un grand excès d'ammoniac sa pression propre est faible et l'on se trouve dans des conditions analogues à celles d'un dédoublement dans le vide.

2. L'élimination de l'hydrogène est facilitée par l'ammoniac.

3. Nous verrons plus loin que l'ammoniac empêche la condensation des imines.

4. L'ammoniac est facile à absorber et l'on peut suivre la marche de l'opération par le dégagement d'hydrogène.

Le catalyseur étant maintenu à 225°, l'on fait couler, goutte à goutte, dans le tube la phényléthylamine (vitesse d'écoulement = 5 gr. à l'heure) en même temps que l'on y dirige un courant de gaz ammoniac. Le dédoublement de l'amine se manifeste par un dégagement d'hydrogène continu.

Pour 10 gr. d'amine traitée on recueille env. 1 000 cc. d'hydrogène, soit sensiblement la proportion qui correspondrait au dédoublement :



Dans le condenseur on constate la présence d'un liquide jaune (8 gr. 4). Ce liquide est distillé une première fois sous pression réduite : on sépare deux fractions :

I :	Eb	95° — 121°	sous 18 mm.	7 g. 5
II :		195°		0 g. 8

La fraction I est redistillée à la pression atmosphérique. La distillation commence à 197°, mais la majeure partie du produit passe à 212-215° (5 gr. 2). Traitée par l'acide chlor-

hydrique concentré cette dernière fraction donne une masse blanche qui essorée, sur assiette poreuse, fond à 180-183°, par abandon à l'air, elle conduit à une masse cristalline fondant vers 85°. Le produit obtenu paraît donc correspondre à la phényl éthanaldimine de M. Escourrou. En effet si nous faisons un rapprochement des constantes.

	Eb.	n _D	Fus. ch.	Cristaux formés par abandon à l'air.
Phényléthanaldimine (1) . .	213-214	n _D ¹⁴ 15.402	180	F : 85-85
Fraction (212-215)	212-215	N _D ²⁰ 15.340	180-183	F : vers 85

Le chlorhydrate fondant à 180-183° se dissout dans l'eau avec mise en liberté de quelques gouttes huileuse. Mais si l'on lave ce sel, sur assiette poreuse avec de l'éther son point de fusion augmente il atteint 200° puis 204° puis, par purification, on arrive à 216-217° : point de fusion du chlorhydrate de phényléthylamine.

Si l'on traite la fraction 212°-215°, directement, par l'acide chlorhydrique dilué (acide 2N), il n'y a plus de précipitation, mais une couche huileuse surnage. Celle-ci est épuisée à l'éther. Après évaporation du solvant la solution éthérée abandonne un liquide bouillant à 232° qui est identifié avec le cyanure de benzyle.

La solution aqueuse par évaporation conduit à un chlorhydrate fondant à 205° et, après purification, à 217° (chlorhydrate de phényléthylamine). Ce traitement montre que le produit bouillant à 212-215° est constitué par un mélange de phényléthylamine et de cyanure de benzyle.

Quand à la substance cristallisée obtenue au contact de l'air, correspondant au polymère d'imine hydraté décrit par M. Escourrou, et fondant vers 85°, j'ai pu l'identifier avec le

(1) ESCOURROU, *Bull. Soc. Chim.* (4) 45, p. 737 (1929).

carbonate de phényléthylamine. Purifié, celui-ci fond à 101-103°. Je ferai remarquer que ce carbonate maintenu à l'air dégage une odeur d'aldéhyde phényléthylique, de même que la phényléthylamine et ses autres sels. Cette odeur résulte d'une oxydation suivie d'hydratation qui se produit toujours par un contact prolongé à l'air humide (1).

(1) M. M. GRIGNARD, ESCOURBOU et FARGIER ayant examiné à nouveau l'hydrogénation catalytique des nitriles sous pression réduite sont arrivés aux mêmes conclusions. *Bull. Soc. Chim.* (4) 49, p. 522 (1931).

CHAPITRE IV

NOUVELLES EXPÉRIENCES SUR LA STABILITÉ DE LA BENZALDIMINE

Ainsi que nous l'avons indiqué plus haut Busch ⁽¹⁾ qui avait réussi à préparer le chlorhydrate de benzaldimine n'a jamais pu isoler la base à l'état libre. Celle-ci n'a été signalée que récemment par M. Escourrou, qui l'a préparée par hydrogénation fractionnée du benzonitrile, sous pression réduite, en présence de nickel, au moyen d'une technique semblable à celle mise en œuvre dans le cas de la phényléthanalimine. On peut remarquer cependant que le chlorhydrate de benzaldimine de Busch fond à 181° et celui de M. Escourrou à 203-204°. D'autre part la base issue du chlorhydrate de Busch était manifestement instable puisque ce savant n'a pu en isoler la plus petite quantité tandis que M. Escourrou indique que cette base peut être conservée un jour et demi sans trop grande altération ainsi qu'en témoigne une détermination de poids moléculaire faite après ce temps.

Etant donné le rôle que joue la benzaldimine dans l'hydrogénation du benzonitrile, rôle qui est en rapport avec sa facilité de condensation, il a paru intéressant d'examiner son degré de stabilité.

Après quelques tentatives, sans résultats, faites en vue de préparer la base par hydrogénation partielle du benzonitrile ou par deshydrogénation de la benzylamine j'ai

(1) BUSCH, *loc. cit.*

(2) ESCOURROU, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, 45, p. 741.

préparé son chlorhydrate en suivant le procédé indiqué par M. Busch.

Chlorhydrate de benzaldimine. — Ce sel peut être aisément obtenu en traitant l'hydrobenzamide, en présence d'alcool, par le gaz chlorhydrique. Il se présente sous la forme de cristaux blancs, irisés, fondant à 180-182°. Par recristallisation dans un mélange d'éther anhydre et de chloroforme on obtient toujours des cristaux fondant à 181-182°. Ceux-ci très homogènes correspondent à un corps pur.

Le point de fusion observé diffère peu de celui indiqué par Busch. Quoique ce savant ait parfaitement identifié le chlorhydrate de benzaldimine par ses réactions, j'ai tenu à m'assurer de la nature du produit préparé en le soumettant à une hydrolyse quantitative au moyen de l'acide chlorhydrique dilué.

Hydrolyse : Subst.	0 gr. 452	Cl(N) :	20 cc.
C ⁶ H ⁵ CH = O	trouvé : 0 gr. 403	calculé :	0 gr. 414
NH ⁴ Cl	— 0 gr. 055	—	0 gr. 0553

Ce dédoublement correspond bien au chlorhydrate de benzaldimine.

Stabilité de la benzaldimine. — Pour examiner la stabilité de la benzaldimine j'ai cherché à régénérer la base du chlorhydrate par action de l'ammoniac en présence d'un solvant facile à éliminer à basse température (éther anhydre).

Essai I : Le chlorhydrate de benzaldimine (0 gr. 5) est mis en suspension dans l'éther anhydre (30 cc.) on dirige dans le liquide un courant très lent de gaz ammoniac sec, toutes précautions étant prises pour éviter l'accès de l'air humide. L'action de l'ammoniac se manifeste par un changement dans l'apparence du précipité cristallin. Celui-ci devient blanchâtre et terne. Quand on juge la transformation terminée le courant

d'ammoniac est interrompu et l'éther évaporé dans le vide à une température voisine de $+ 10^{\circ}$. A un moment donné, après évaporation des $\frac{2}{3}$ de l'éther, la solution prend une teinte jaune verdâtre; celle-ci disparaît vers la fin de l'évaporation. Quand l'éther est complètement chassé il reste un magma solide, d'où je n'ai pu séparer que du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'hydrobenzamide.

Essai II : L'opération est conduite comme précédemment mais la suspension dans l'éther est refroidie vers $- 40^{\circ}$. Le chlorhydrate d'imine entre peu à peu en solution et l'on voit apparaître très nettement la teinte vert pâle signalée plus haut. L'évaporation de l'ammoniac et de l'éther est effectuée dans le vide à basse température, vers $- 30^{\circ}$. Comme dans l'expérience précédente, le résidu apparaît sous forme d'une masse solide blanche constituée par un mélange de chlorhydrate d'ammoniac et d'hydrobenzamide.

Les deux expériences confirment les résultats obtenus par Busch et montrent que la benzaldimine se condense avec facilité, même à basse température, avec formation d'hydrobenzamide. Quand à la coloration vert pâle observée dans les solutions on peut admettre qu'elle représente la coloration de la base libre ou bien celle d'un produit de condensation intermédiaire. Ces corps ne pouvant subsister que sous forte concentration d'ammoniac.

De l'ensemble des expériences que je viens d'indiquer à propos de la phénylethanaldimine et de la benzaldimine l'on peut déduire que les résultats de M. Escourrou nécessitent de nouvelles confirmations. Cet auteur n'ayant effectué sur ses substances ni dosage d'azote, ni hydrolyse quantitative, ce qui est essentiel pour des corps de cette série, nous pensons qu'il serait prématuré de considérer ces bases isolées à l'état libre.

CHAPITRE V

FORMATION D'ALDIMINE PAR RÉDUCTION CATALYTIQUE DES ALDOXIMES

La réduction des oximes par voie catalytique a tout d'abord été réalisée par A. Mailhe (1905) qui a directement obtenu, en appliquant la méthode de Sabatier et Senderens les amines primaires correspondantes, mélangées d'une forte proportion d'amine secondaire et, parfois même, d'amine tertiaire, avec production corrélative d'ammoniac.

Paal et Gerum en présence de palladium colloïdal ont pu réduire la benzaldoxime en milieu hydroalcoolique à la température ordinaire. Ils ont observé la formation de benzylamine, de dibenzylamine, d'aldéhyde benzoïque et d'ammoniac.

La présence d'amine secondaire signalée par ces savants peut conduire à penser que la transformation des oximes doit présenter une certaine analogie avec celle des nitriles et avoir lieu en passant par l'intermédiaire de l'aldimine. C'est ce que nous nous sommes proposés de vérifier.

Les expériences ont portées sur la benzaldoxime, le dispositif expérimental utilisé étant le même que celui qui a été déjà décrit à propos des nitriles.

(1) MAILHE, *C. R.* (1905) t. 190, p. 1691.

(2) PAAL et GERUM, *Ber. D. Ch. G.* (1909), t. 42, p. 4539.

I. Réduction de la benzaldoxime en solution dans l'alcool absolu.

Dans une solution renfermant 10 gr. d'oxime dans 50 cc. d'alcool absolu on introduit 5 gr. de nickel divisé et l'on agite, à la température (18°), dans une atmosphère d'hydrogène. Quoique le catalyseur ait été choisi de faible activité l'absorption de l'hydrogène est régulière. Dès le début on perçoit une odeur d'ammoniac. On interrompt l'opération après fixation de la moitié de l'hydrogène théorique (environ 2 heures). Après traitement on a retiré :

3 gr. benzalbenzylamine

1 gr. benzylamine

de l'aldéhyde benzoïque et de l'oxime non transformé.

II. Réduction de la benzaldoxime en solution dans l'alcool aqueux.

Les conditions sont les mêmes que précédemment mais, comme solvant, on utilise de l'alcool à 50 % (60 cc.) d'autre part, on n'opère que sur 5 gr. d'oxime.

Dès que l'hydrogénation commence, il y a formation d'ammoniaque. Après absorption de 1 litre d'hydrogène l'opération est interrompue. On neutralise à 0° par l'acide chlorhydrique et l'on épuise immédiatement à l'éther. La solution éthérée abandonne de l'aldéhyde benzoïque (2 gr. 3).

Pour montrer que l'aldéhyde benzoïque ne provient pas de l'hydrolyse de l'oxime, on a fait un nouvel essai dans les mêmes conditions, mais sans catalyseur. Dans ce cas, le traitement étant conduit de la même manière, on n'a pas retrouvé d'aldéhyde benzoïque.

Ces deux expériences montrent donc que l'oxime est

réduite avec formation d'imine et que la première action de l'hydrogène est d'éliminer l'oxhydrile (1)



dans l'expérience I par condensation et hydrogénation l'imine conduit à la benzalbenzylamine, dans l'expérience II elle conduit à la benzaldéhyde par hydrolyse.

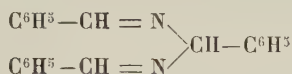
(1) Nous verrons plus loin que les cétoximes conduisent à des résultats analogues.

CHAPITRE VI

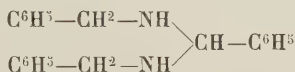
MÉCANISME DE L'HYDROGÉNATION CATALYTIQUE DE L'HYDROBENZAMIDE

Nous venons de voir que le mécanisme de l'hydrogénation du benzonitrile et celui de la benzaldoxime sont liés à la formation d'hydrobenzamide. Il est donc intéressant d'examiner la fixation de l'hydrogène sur cette base.

Les premiers essais d'hydrogénation de l'hydrobenzamide



furent effectués au moyen de l'amalgame de sodium et de l'alcool absolu. Otto Fischer (1) signale que par ce procédé, en n'utilisant que la quantité d'amalgame correspondant à la fixation de quatre atomes d'hydrogène, on obtient une masse cristalline blanche



la benzaldibenzylamine, qui par hydrogénation serait scindée en toluène et benzylamine. Mais un peu plus tard (2), ce savant reconnaît que la scission ne s'effectue pas comme il l'avait tout d'abord indiqué; on obtient en réalité un mélange de bases renfermant surtout de la dibenzylamine (le traitement de 66 gr. d'hydrobenzamide conduit à 30 gr. de dibenzylamine et à 6 gr. de benzylamine). De même, par réduction élec-

(1) Otto Fischer, *Ber.*, t. 19, p. 748.

(2) Otto Fischer, *Ann.*, t. 241, p. 328.

trolytique l'hydrobenzamide ne fournit qu'une faible proportion de benzylamine (1).

J'ai appliqué à l'hydrobenzamide les procédés d'hydrogénation mis en œuvre dans le cas des nitriles et j'ai constaté que l'on obtenait, par fixation de 4 at. d'hydrogène, 2 à 2,5 parties de benzalbenzylamine pour 1 partie de benzylamine. Ce premier résultat ne pouvant être mis en accord avec l'existence d'un dérivé tétrahydrogéné stable tel que celui de O. Fischer, je me suis proposé de déterminer à quel stade de l'hydrogénation avait lieu la scission de la molécule.

L'hydrobenzamide en solution dans l'alcool est agité en présence de nickel divisé, plus ou moins actif, dans une atmosphère d'hydrogène sec, sous une pression voisine de la pression atmosphérique. La température est peu élevée. On n'a pas dépassé 40°. Dans ces conditions, si l'on fixe 4 at. d'hydrogène on obtient, comme je l'ai indiqué plus haut, un mélange de benzalbenzylamine et de benzylamine et l'on constate la formation de gaz ammoniac. D'autre part l'évaporation du solvant à basse température, dans le vide, ne conduit point à une substance cristallisée, mais à un liquide incolore très fluide.

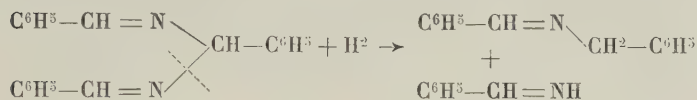
Il est intéressant de noter, pour différentes expériences, les proportions de produits obtenus.

	Expériences.		
	I	II	III
Catalyseur (Ni).....	6 gr.	7 gr.	6 gr.
Solvant. { Nature.....	Alc 98 %	Alc 98 %	Alc. abs.
{ Quantité.....	40 cc.	140 cc.	60cc.
Température.....	35-40°	38-40°	15-18°
Vitesse abs. H ² à l'heure...	400 cc.	sous pression	290 cc.
Hydrobenzamide.....	15 gr.	60 gr.	20 gr.
Benzalbenzylamine { Trouvé.....	11 —	43 —	13 —
{ Théorie.....	9,9 —	39,2 —	13 —
Benzylamine { Trouvé.....	1 —	10 —	5,5 —
{ Théorie.....	5 —	21 —	7 —
Aldéhyde benzoïque.....	3 —	2 —	

(1) KNUDSEN, *Ber.* t. 42, p. 4002.

On remarque que la benzalbenzylamine est obtenue en quantité toujours supérieure à la quantité théorique et la benzylamine en quantité toujours inférieure. En outre, on constate la formation d'ammoniac dans toutes les expériences. Si la fixation de l'hydrogène avait lieu d'abord sur l'une des deux doubles liaisons de l'hydrobenzamide, un tel composé serait scindé sans le moindre dégagement d'ammoniac et l'on obtiendrait une proportion de benzylamine et de benzalbenzylamine voisine de la proportion théorique.

Si nous admettons que la première action de l'hydrogène est de scinder la molécule avec formation de benzaldimine



celle-ci se condensera en partie avec élimination de gaz ammoniac tandis qu'une autre partie sera hydrogénée et conduira à la benzylamine. L'hydrobenzamide résultant de la condensation subira à son tour le dédoublement. On voit donc comment, par formation d'hydrobenzamide au cours de la réaction, on peut expliquer l'obtention de benzalbenzylamine en quantité supérieure à la quantité théorique. Cette manière de voir est justifiée. En effet :

1° Si l'on ouvre un appareil dès l'absorption des premiers cc. d'hydrogène, on constate la formation d'ammoniac.

2° Si l'on utilise comme solvant de l'alcool renfermant un peu d'eau : l'imine est en partie hydrolysée et l'on n'obtient qu'une faible quantité de benzylamine. (Exp. I).

3° Si, dans les mêmes conditions que précédemment, on accélère l'hydrogénation, la benzylamine devient plus abondante. (Exp. II, sous pression).

4° Si l'on opère avec un métal très actif, à température plus

basse et en milieu anhydre, le mélange de benzalbenzylamine et de benzylamine se rapproche des proportions théoriques. (Exp. III).

Ces résultats montrent encore que le dérivé tétrahydrogéné de l'hydrobenzamide décrit par O. Fischer ne peut exister dans les conditions ordinaires de température.

CHAPITRE VII

CÉTIMINES

Si dans les chapitres précédents j'ai pu montrer la formation d'aldimines par hydrogénation partielle des nitriles, par déshydrogénation des amines ou par réduction des oximes, je n'ai pu isoler ces bases en raison de leur instabilité. Pour l'étude du mécanisme de l'hydrogénation des fonctions azotées, il est intéressant d'examiner l'application de ces méthodes à des composés conduisant aux cétimines. Nous avons vu que certaines de ces bases possèdent une stabilité suffisante pour être isolées à l'état libre.

Deux composés azotés peuvent donner naissance aux cétimines :

1° Les cétoximes $\begin{matrix} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{N} - \text{OH} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{matrix}$, par réduction.

2° Les amines primaires dérivées d'alcools secondaires $\begin{matrix} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{CH} - \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{R}' \end{matrix}$, par déshydrogénation.

1. Réduction des cétoximes par voie catalytique.

L'hydrogénation catalytique des cétoximes a été réalisée pour la première fois par A. Mailhe (1). Ce savant a directement obtenu, en appliquant la méthode de Sabatier et Sen-

(1) A. MAILHE, *C. R.*, t. 140, p. 1691, (1905); t. 141, p. 113, (1905).

derens la transformation des cétoximes en mélange d'amines renfermant des proportions variables d'amine primaire, d'amine secondaire et d'amine tertiaire.

Pour effectuer la réduction des cétoximes, j'ai utilisé comme catalyseur le nickel divisé en opérant en milieu liquide suivant le procédé mis en œuvre pour le traitement des nitriles et celui des aldoximes.

Le nickel, réduit de son oxyde vers 300°, est mis en suspension dans une solution d'oxime dans l'alcool absolu. Par agitation dans une atmosphère d'hydrogène, maintenue à une pression voisine de la pression atmosphérique, on réalise le contact du catalyseur du liquide et du gaz. Un volumètre permet de mesurer l'hydrogène absorbé.

Dans ces conditions, et à la température ambiante (15° — 18°), on observe une absorption régulière d'hydrogène. On interrompt l'opération aussitôt que la quantité théorique de gaz est utilisé (1 mol d'hydrogène pour 1 mol d'oxime). Les produits résultant de la réaction possèdent généralement une forte odeur ammoniacale; après séparation du catalyseur, on isole les différents constituants par distillation fractionnée dans le vide.

Réduction de quelques cétoximes : Cyclohexanone oxime.

— La cyclohexanone oxime, traitée comme nous venons de l'indiquer, absorbe l'hydrogène très régulièrement. Quand l'opération est terminée, on sépare une solution alcoolique colorée en jaune (formation de produits de condensation de la cétimine) et possédant une forte odeur ammoniacale. Après séparation de l'alcool dans le vide, on recueille une proportion importante de cyclohexanone (50 à 60 %) un peu d'oxime), enfin un produit bouillant à 117° — 118°, sous 9 mm : la N — cyclohexyl cyclohexyl cétimine

$$\text{C}^6\text{H}^{10} = \text{N}-\text{C}^6\text{H}^{11} : \text{D} \frac{21}{4} = 0,940, \quad \text{N} \frac{d}{21^\circ} = 1,4972.$$

Ce composé, non encore décrit, est un liquide incolore qui subit un commencement de décomposition à l'air humide avec mise en liberté de cyclohexanone et de cyclohexylamine. Le chlorhydrate ($C^6H^{10} = N\ C^6H^{11}$, HCl) est un sel blanc, hygroscopique, fondant, avec décomposition, vers 180° , très facilement hydrolysable par l'eau.

La N — cyclohexyl cyclohexyl cétimine est le terme intermédiaire qui, dans les réductions catalytiques, conduit à la dicyclohexylamine, nous reviendrons plus loin sur le mécanisme de sa formation.

La cyclohexylcétimine n'a pu être isolée.

Acétophénone oxime. — L'acétophénone oxime traitée dans les mêmes conditions que la cyclohexanone oxime absorbe l'hydrogène. Dans ce cas, on peut isoler un peu de cétimine à état de chlorhydrate $C^6H^5 - C - CH^3$. Sel blanc, très



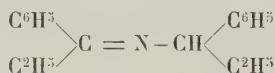
hygroscopique, qui est dédoublé quantitativement par l'eau en acétophénone et chlorhydrate d'ammoniaque. Cependant, la plus grande partie de l'imine a subi l'hydrolyse, et l'on sépare une proportion importante d'acétophénone (30 à 40 %).

Propiophénone oxime. — La propiophénone oxime fournit une proportion de cétone un peu moins importante que les deux oximes précédents. On peut séparer l'éthylphénylcétimine à l'état de chlorhydrate, $C^6H^5C - C^2H^5$, ce sel fond



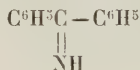
à 145° (bloc Maquenne). La base, régénérée du chlorhydrate, traitée par l'anhydride acétique, donne un dérivé acétylé fondant à 126° . On observe, en outre, la formation d'un composé incolore bouillant à 170° - 171° , sous 9 mm, qui peut être dédoublée quantitativement sous l'influence des acides dilués en propiophénone et en chlorhydrate d' α — phénylpropyla-

mine fondant à 194°. C'est la N — α — phénylpropylphényl-éthylcétimine



qui représente le terme de passage à l'amine secondaire.

Benzophénone oxime. — La benzophénone oxime peut être facilement transformée en imine sans réaction secondaire, l'iminobenzophénone possédant vis-à-vis de l'eau une plus grande stabilité que les imines que nous venons d'examiner. En fait, on obtient la cétimine avec de bons rendements : 10 gr. d'oxime ont donné 7 gr. de diphenylcétimine.



Phényl-naphtylcétoxime. — La phényl-naphtylcétoxime conduit avec des rendements presque quantitatifs à la phényl naphtylcétimine $\text{C}^6\text{H}_7\text{C} - \text{C}^6\text{H}_5$, fondant à 68°-69°.



Par les quelques exemples que je viens de citer, on voit que les imines prennent naissance dans la réduction catalytique des oximes. Même dans le cas où elles n'ont pu être isolées, la formation de cétone indique bien la production intermédiaire d'imine ; j'ai pu vérifier, en effet, que les oximes ne subissent pas d'hydrolyse sensible dans les mêmes conditions de milieu et de température.

La fonction imine apparaît d'autant plus stable vis-à-vis de l'eau, que le caractère électronégatif de la molécule qui la supporte est plus accentuée. Dans les conditions où je me suis placé, la cyclohexocétimine est entièrement hydrolysée, la méthylphénylcétimine l'est en grande partie, l'éthylphé-

nylcétimine l'est moins, enfin la diphenylcétimine n'est que peu hydrolysée et la phényl-naphtylcétimine presque pas.

Je pense que les imines pourraient être obtenues par ce procédé d'une manière plus générale en effectuant l'hydrogénation sous pression et en abaissant le plus possible la température pour diminuer la vitesse de l'hydrolyse.

II. Déshydrogénation des amines primaires d'alcools secondaires.

J'ai examiné la déshydrogénation de trois amines : l'isopropylamine, l'aphényléthylamine et la benzhydrylamine.

Ces amines ont été préparées en traitant par l'hydrogène, en présence de nickel, les cétones dans une solution alcoolique d'ammoniac (1).

Pour la déshydrogénation, j'ai utilisé le dispositif déjà décrit à propos de la benzylamine et de la phényléthylamine. Les vapeurs de l'amine sont entraînées par un courant d'azote (exempt d'oxygène) sur une trainée de nickel réduit disposée dans un tube. Le tube est porté à la température convenable par chauffage électrique.

a) *Isopropylamine*. — Les vapeurs de l'amine sont dirigées sur le catalyseur maintenu à 250°. Le condenseur placé à la sortie du tube est refroidi à — 50°.

J'ai observé au cours de cette expérience la formation d'ammoniac, mais je n'ai pu retirer aucun produit défini.

b) *α. Phényléthylamine*. — Les vapeurs de cette base sont lentement entraînées sur le catalyseur porté à 240°-250°. Dans le condenseur refroidi à — 15°, on recueille un liquide jaune. Celui-ci est, après l'opération, mis en solution dans l'éther anhydre et la solution est traitée par HCl sec. Le précipité

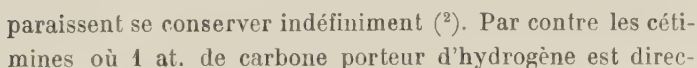
(1) G. MIGNONAC, *C. R.*, **172**, p. 223, (1921).

de chlorhydrate est séparé par centrifugation, lavé à l'éther anhydre et enfin traité, en suspension dans ce même véhicule, par un courant de gaz ammoniac sec. Par ce traitement, l'imine seule est mise en liberté de son chlorhydrate : après évaporation de l'éther elle peut être distillée. Pour 20 grammes d'amine traitée, j'ai recueilli 4 grammes d'un produit basique bouillant à 105° sous 15 mm., dont le dérivé acétylé fond à 126° et qui abandonnée à elle-même se colore en jaune avec mise en liberté d'ammoniac. Ce produit est identifié avec la phényléthylcétimine.

c) *Benzhydrylamine*. — Cette amine est traitée comme la précédente, mais à 260°. Cette base étant peu volatile, on la dispose dans une nacelle dans la partie antérieure du tube à catalyse, et on l'entraîne par un courant d'azote préalablement surchauffé vers 280-290°.

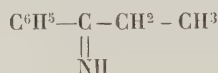
Les produits condensés sont dilués dans l'éther anhydre, puis traités par CO². Le carbonale de benzhydrylamine précipité, on le sépare par centrifugation. La solution, après évaporation de l'éther, abandonne un produit huileux, légèrement basique, bouillant à 131-132° sous 5 mm, qui est identifié avec la diphénylcétimine. A partir de 5 grammes d'amine, on a obtenu 3 gr. 5 d'imine.

Il n'en est plus de même pour les cétimines. Quand nous avons isolé pour la première fois avec Ch. Moureu quelques unes de ces substances nous avons pu, très rapidement, nous rendre compte que leur stabilité était fonction de leur structure ⁽¹⁾. Celles où le carbone du groupement fonctionnel — C — n'est lié à aucun atome de carbone porteur



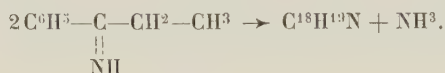
(²) Sauf cependant pour les cétimines aliphatiques que l'on n'a pu isoler jusqu'ici.

tement rattaché au carbone du groupement fonctionnel, telle la phényléthylcétimine



se colorent peu à peu en jaune de plus en plus intense, tandis que du gaz ammoniac est mis en liberté. Déjà très net dès la température ordinaire, le phénomène s'accélère notablement sous l'influence de la chaleur. Nous avons reconnu qu'il se forme, dans cette réaction, une substance particulière, qui résulte de la condensation de 2 mol. de cétimine, avec élimination de 1 mol. d'ammoniac.

Exemple :

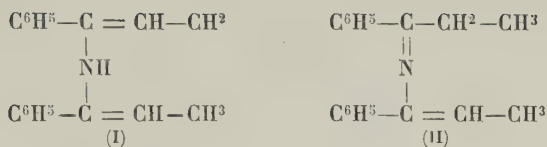


Les corps qui prennent ainsi naissance constituent une classe nouvelle de composés azotés. Nous avons proposé, pour les désigner, le nom de *cétisocétimines*, qui rappelle leur constitution telle qu'elle découle de nos recherches.

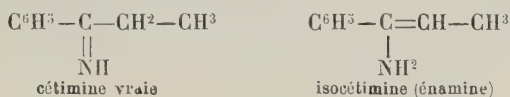
Les *cétisocétimines* sont caractérisées par une hydrolyse facile sous l'influence des acides dilués. Le dédoublement a lieu quantitativement avec production d'une molécule d'ammoniac et de deux molécules de cétone. C'est en partant de cette donnée que nous avons établi leur constitution chimique (¹).

Pour l'exemple précité, les deux formules suivantes permettent de se rendre compte de la réaction d'hydrolyse.

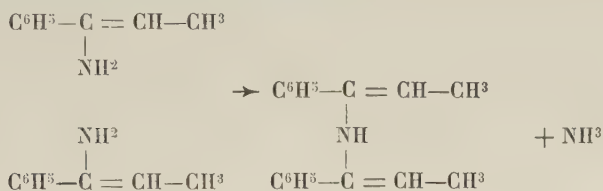
(¹) Ch. MOUREU et G. MIGNONAC, *C. R.*, 458, p. 1395, (1914).



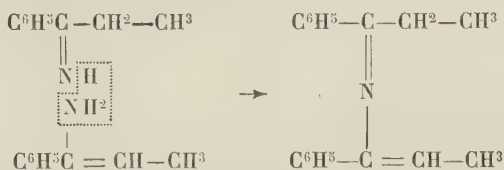
Quant au mécanisme de la formation de la molécule de cétisocétimine, on le conçoit, dans les deux cas, en admettant que la cétimine génératrice peut exister sous deux formes tautomériques :



Dans l'hypothèse de la formule (I), il y aurait élimination d'ammoniac entre 2 mol. d'isocétimine :



Avec la formule (II), l'élimination d'ammoniac se ferait entre 1 mol. de cétimine vraie et 1 mol. d'isocétimine :



Laquelle des deux formules convient? On voit qu'il s'agit en définitive, de savoir si de l'hydrogène est fixé à l'azote de la molécule. Etant donnée l'évidente fragilité, dans l'un et

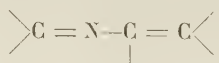
l'autre cas de la partie de la molécule qui comprend l'azote et son voisinage immédiat, nous ne pouvions songer à utiliser les réactifs usuels : chlorures d'acides, acides azoteux, etc... qui ne l'eussent sans doute pas respectée. Nous avons réussi à trancher la question par l'emploi du réactif Grignard.

Louis Meunier ⁽¹⁾ a montré que l'aniline $C^6H^5NH^2$ et la méthylaniline $C^3H^3NHCH^3$ fournissent, quand on les traite par l'iodure d'éthylmagnésium C^2H^5MgI , un dégagement régulier de gaz éthane C^2H^6 , par substitution, dans les groupements — NH^2 et — NH , du résidu MgI à l'hydrogène (lequel se porte sur C^2H^5 en donnant C^2H^6), et qu'au contraire la diméthylaniline $C^6H^3.N(CH^3)^2$, dans les mêmes conditions, ne donne lieu à aucun dégagement de gaz.

Nous avons reconnu, en expérimentant sur un grand nombre d'amines ⁽²⁾, qu'il y avait là le principe d'une excellente méthode pour reconnaître, dans les composés azotés, la présence ou l'absence d'hydrogène à l'azote.

Or, en traitant notre cétisocétimine par le bromure d'éthylmagnésium C^2H^5MgBr , nous n'avons constaté aucun dégagement gazeux (tandis que la cétimine génératrice, elle, dégage, sous l'action de même réactif une molécule d'éthane par molécule traitée). La cétisocétimine ne porte donc pas d'hydrogène à l'azote, et il en résulte que c'est le schéma (II) qui représente sa véritable construction ⁽³⁾.

Le groupement fonctionnel est ainsi :



Comme nous venons de le voir, la constitution des cétisocétimines étant basée uniquement sur l'hydrolyse et sur

⁽¹⁾ Louis MEUNIER, *C. R.*, **436**, p. 759, (1903).

⁽²⁾ Ch. MOUREU et G. MIGNONAC, *C. R.*, **458**, p. 4624 (1914).

l'action du réactif Grignard, j'ai pensé qu'il serait utile de la vérifier par de nouvelles expériences. J'ai dans ce but :

1° Examiné l'hydrogénation catalytique de la phényl-éthyl-phényl-éthylidène cétisocétimine ;

2° Etudié le mécanisme de la condensation des cétimines.

I. Hydrogénation catalytique de la phényl-éthyl-phényl-éthylédine cétisocétimine.

Dans un appareil analogue à celui qui a été déjà décrit au sujet de l'hydrogénation des nitriles, on introduit : 3 gr. 5 de cétisocétimine 25 c. c. alcool absolu 3 gr. Ni réduit.

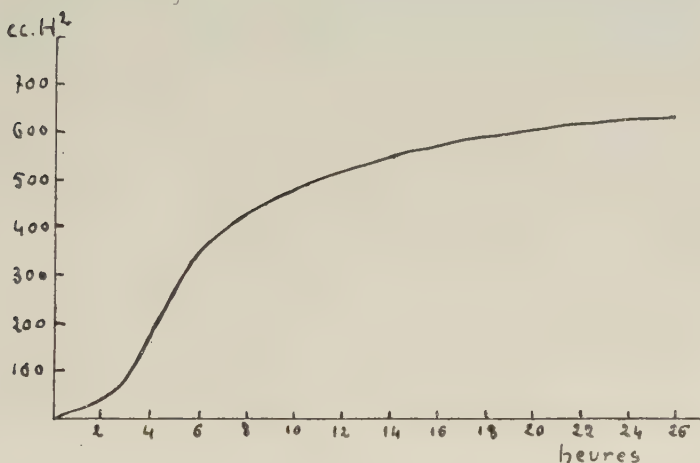


Fig. 6.

Pendant les trois premières heures l'hydrogénation est conduite à la température de 20°, puis à 40° — 50°. Au bout de 26 heures (courbe fig. 6) la quantité d'hydrogène absorbé est voisine de la quantité théorique (627 c. c. 760 m. m. à 0°). On sépare le catalyseur par centrifugation. La solution qui était,

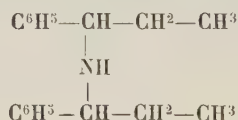
avant traitement, fortement colorée en jaune est devenue incolore. L'alcool est distillé et le résidu fractionné dans le vide. On sépare :

180° sous 17 mm.	0 gr. 5 — ND ²¹ 1.54.65
180°, 181° sous 17 mm.	2 gr. 5 — ND ²⁰ 1.54.93

Cette dernière fraction constitue une huile incolore, plus fluide que la cétisocétimine initiale.

Le chlorhydrate de cette base est facilement obtenu en la traitant par l'acide chlorydrique aqueux, après deux cristallisations dans l'alcool dilué, il fond à 257°; le dérivé benzoylé fond à 151°.

L'α. α. Diphényldipropylamine :



préparé par Busch et Lefthelm⁽¹⁾ par action de l'iodeure d'éthyl magnésium sur l'hydrobenzamide a les constantes suivantes : Eb. : 178° — 180° sous 16 mm; point de fusion du chlorhydrate = 218° P. F. dérivé benzoylé = 152°; les constantes identifient bien les deux bases. La formation d'α. α. diphényldipropylamine par hydrogénation de la cétisocétimine est bien en accord avec la constitution que nous avons donné à cette substance.

II. Mécanisme de la condensation des cétimines.

L'on sait depuis longtemps que les auramines sont susceptibles de réagir sur les amines (tel que l'aniline) en donnant des dérivés substitués à l'azote comparables aux bases

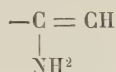
(1) M. BUSCH et L. LOEFHELM, *Journ. prakt. chem.*, 77, p. 40.

de Schiff. Cette condensation s'effectue avec dégagement d'ammoniac. Les chlorhydrates d'auramines réagissent, en conduisant aux mêmes bases de Schiff, sur les amines primaires ou sur leur chlorhydrate, dans ce cas la réaction est plus rapide et s'effectue avec libération de chlorhydrate d'ammoniac.

Redellin ⁽¹⁾ a fait réagir la diphenylcétimine sur un certain nombre d'amines en vue d'étudier le chromophore $\left(\text{>C} = \text{N} - \right)$ des bases de Schiff. Il a montré que la condensation avec les amines s'effectuait aisément avec dégagement de gaz d'ammoniac et que d'autre part la réaction était réversible.

Nous avons déjà indiqué que certaines cétimines donnaient lieu avec facilité et dès la température ordinaire à des produits de condensation en même temps qu'à un dégagement de gaz ammoniac. Pour expliquer cette réaction nous avons admis la tautomérisation d'une partie de la cétimine en énamine. L'énamine réagit sur la cétimine à la manière des amines et la cétisocétimine qui résulte n'est autre chose qu'une base de Schiff particulière.

Si nous considérons le groupement fonctionnel de l'énamine



nous voyons que celui-ci peut être rapproché de celui de l'aniline



qui est également une énamine.

(¹) REDELLIN, *Ber*, 54, 3121.

J'ai donc pensé que si l'on comparait la condensation d'une cétimine telle que la phényléthyl cétimine à l'action de l'aniline sur une cétimine stable (diphénylcétimine) l'étude des équilibres et des vitesses de réaction pourrait indiquer s'il y a une certaine analogie entre les deux modes de condensation.

Pour comparer les deux réactions, j'ai maintenu à la même température constante : 1° un mélange équimoléculaire de diphénylcétimine et d'aniline; 2° la phényléthylcétimine. J'ai mesuré la vitesse de dégagement du gaz d'ammoniac et déterminé les tensions de ce gaz correspondant à un équilibre.

L'appareil utilisé pour cette détermination est très simple, il est constitué par un petit ballon *b* d'une capacité d'environ 60 cc. relié par un rodage *r* à un tube manométrique *P*. Un ajutage latéral *T* muni d'un robinet *H*, permet de faire le vide (fig. 7).

Le ballon peut être maintenu à température constante au moyen d'un thermostat dont l'eau est chauffée par une ampoule électrique renfermée dans un tube métallique. Un régulateur *c* maintient la constance de la température. Un agitateur *A* répartit celle-ci uniformément. Les pressions sont lues en les rapportant à un baromètre de comparaison disposé à côté des tubes manométriques, ce qui rend toute détermination indépendante de la pression atmosphérique.

Dans le thermostat on dispose une série de petits ballons identiques à celui que nous venons de décrire et dans chacun d'eux on introduit des quantités équimoléculaires de mélange d'amine et d'imine ou l'imine instable. On fait le vide, dans tous les ballons simultanément, puis on ferme le robinet *r*. Au bout d'un certain temps, le mercure descend dans les tubes manométriques. La chute de pression représente le dégagement d'ammoniac et par suite donne une idée de la vitesse de la condensation.

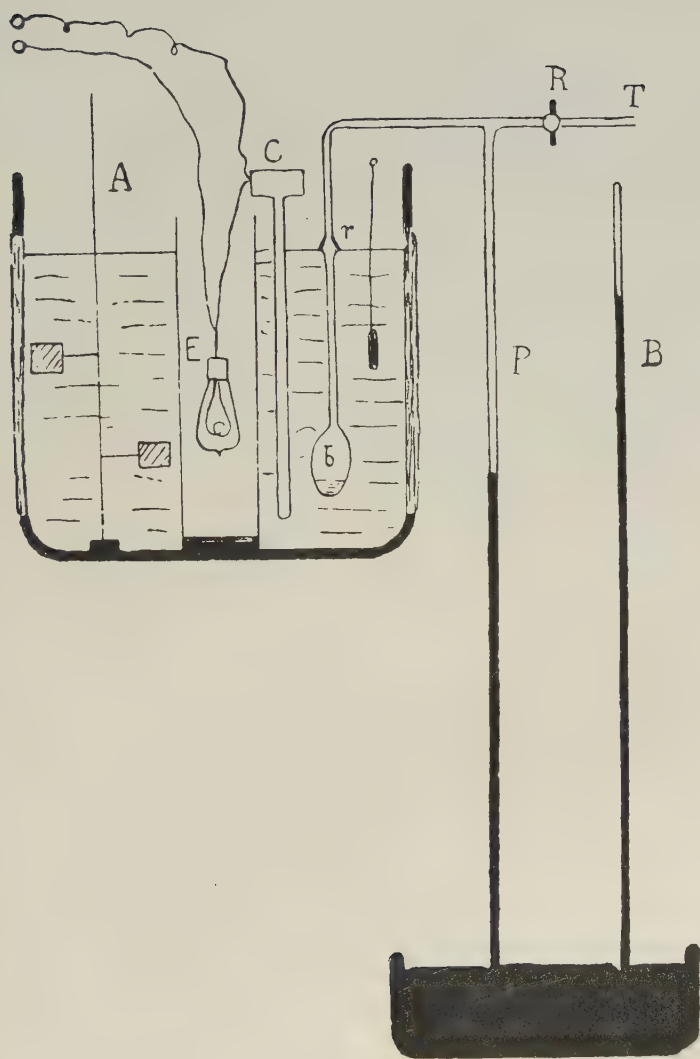


Fig. 7.

Les courbes suivantes (fig. 8) représentent les résultats obtenus en examinant : 1° la condensation de la diphénylcétimine et de l'aniline; 2° la condensation de phényléthylcétimine. Les conditions expérimentales de ces déterminations sont les suivantes : dans un ballon A on introduit 1 gr. 58 de diphé-

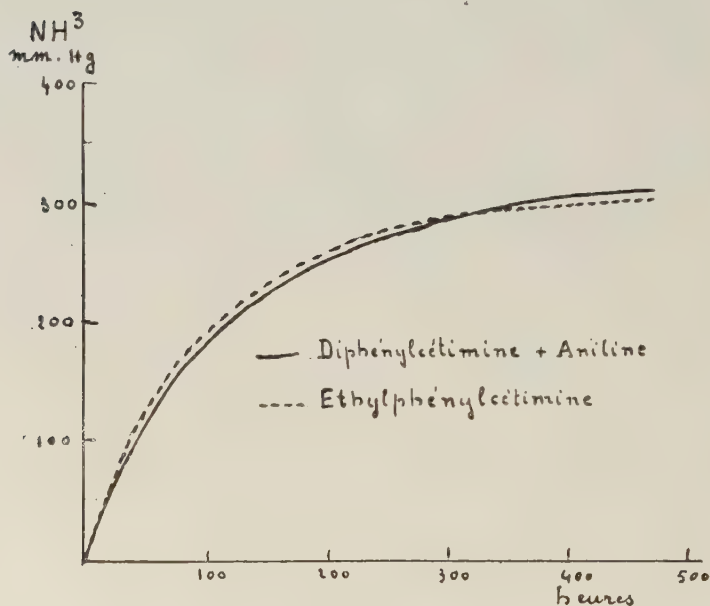


Fig. 8.

nylcétimine et 0,80 d'aniline dans un ballon B, on introduit 1 gr. 17 de phényléthylcétimine, on place les ballons dans le thermostat, on les relie à leur tube manométrique et on fait le vide. Le thermostat est maintenu à une température de 28° . Les lectures sont faites, tout d'abord, d'heures en heures, puis sont espacées au fur et à mesure que la réaction se ralentit. Au bout de 20 jours environ l'équilibre est

atteint. Si l'on fait le vide une deuxième fois la condensation recommence et du gaz ammoniac est dégagé jusqu'à un nouvel équilibre.

Il est remarquable de constater la concordance des deux courbes; mais, s'il est certain que celle-ci est due à une simple coïncidence, on peut cependant affirmer que les deux réactions sont du même type. Nous avons ici une nouvelle confirmation du mécanisme de la condensation des cétimines.

La méthode que nous venons d'indiquer peut, en outre, se prêter à d'autres mesures. J'ai montré avec M. H. du Couédic de Kekeran qu'en faisant réagir une cétimine stable telle que la diphénylcétimine sur une série d'amines on pouvait mesurer la réactivité du groupement aminogène. On peut par exemple aisément comparer l'aptitude réactionnelle du groupement NH_2 dans les trois toluidines.

Avec M. Robert Virion nous avons pu, d'autre part, en condensant différentes cétimines avec une même amine, comparer la réactivité des groupements iminogènes dans des cétimines de constitution différente.

TROISIÈME PARTIE

SUR LE RÔLE DES IMINES DANS L'HYDROGÉNATION CATALYTIQUE DES FONCTIONS AZOTÉES

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS

Peu après avoir institué leur méthode générale d'hydrogénéation catalytique par les métaux divisés, MM. Sabatier et Senderens l'ont appliquée à la réduction des dérivés nitrés, puis, à l'hydrogénéation des nitriles. Mais dans ces deux cas, une nouvelle réaction importante est apparue : à côté de l'amine primaire correspondant au dérivé nitré ou au nitrile, on trouve le plus souvent une forte proportion d'amine secondaire et même un peu d'amine tertiaire en même temps qu'il se dégage de l'ammoniac. C'est ainsi que le nitrométhane ⁽¹⁾ traité à 200° en présence de nickel conduit à un mélange de méthylamine, de diméthylamine et de triméthylamine, dans les mêmes conditions le nitroéthane est facilement transformé en éthylamine, mais cette base est accompagnée d'une forte proportion de diéthylamine et d'un peu de triéthylamine.

⁽¹⁾ P. SABATIER et SENDRENS, *C. R.*, 435, 226 (1902).

Si l'on examine l'hydrogénation des nitriles ⁽¹⁾ l'éthane nitrile traité à 200° fournit un mélange renfermant environ 3/5 de diéthylamine, 1/5 de triéthylamine et 1/5 d'amine primaire. Avec le propane nitrile la dipropylamine forme près des 4/5 des produits. Le méthyl pentane nitrile est hydrogéné avec prédominance de l'amine secondaire et il en est de même du benzonitrile.

MM. Sabatier et Senderens ont même préconisé l'hydrogénation catalytique des nitriles comme méthode régulière d'obtention des amines secondaires.

Une remarque analogue a été faite par Mailhe à propos de l'hydrogénation des *oximes* ⁽²⁾. L'éthanoxime, la propanoxime₂, la pentanoxime₂, la pentanoxime₃, l'acétophénoneoxime etc., ont surtout conduit aux amines secondaires. Mailhe fait observer qu'à partir des cétooximes l'on peut arriver à préparer avec de bons rendements les *amines secondaires d'alcool secondaire* si difficiles à obtenir par d'autres voies.

Cependant la benzophénone oxime ⁽³⁾ fait exception et conduit surtout à l'amine primaire.

Gaudion ⁽⁴⁾ a trouvé que les éthers nitreux sont régulièrement hydrogénés sur le nickel, vers 200°, en donnant des amines, exactement comme les dérivés nitrés isomères. Ici également l'amine secondaire est le produit le plus abondant. La discussion des résultats a conduit Gaudion à admettre une isomérisation des éthers nitreux en dérivés nitrés, à la température de la réaction. Cette isomérisation a été confirmée dans la suite ⁽⁵⁾ et les faits observés par Gaudion peuvent être reportés aux dérivés nitrés.

⁽¹⁾ P. SABATIER et SENDERENS, *C. R.*, **140**, 481 (1905).

⁽²⁾ A. MAILHE *C. R.*, **140**, 1691 (1905) *C. R.*, **141**, 115 (1905).

⁽³⁾ A. MAILHE et MURAT, *Bull. Soc. Chim.* (4), **9**, 464 (1911).

⁽⁴⁾ G. GAUDION, *Ann. Chim. Phys.* (8), **25**, 129 (1912).

⁽⁵⁾ NÉOGI et CHOWDURG, *Chem. Soc. Trans.* **109**, 701 (1916).

La prépondérance de l'amine secondaire dans ces réactions a été expliquée par MM. Sabatier et Senderens par une action dédoublante du métal sur l'amine primaire préalablement formée avec dégagement corrélatif d'ammoniac



CHAPITRE II

MÉCANISME DE L'HYDROGÉNATION

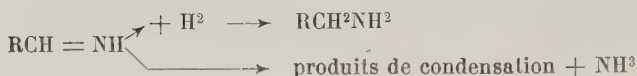
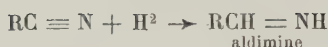
A. Hydrogénation à basse température. — I. Nitriles. —
En hydrogénant un nitrile dans un solvant anhydre (éther, hexane, alcool absolu) en présence de nickel et à la température ambiante (18°-20°). J'ai remarqué⁽¹⁾ que, même dans ces conditions, l'amine secondaire est prépondérante, et ceci a été confirmé dans la suite par plusieurs savants (von Braun⁽²⁾, Rupe et Hödel⁽³⁾). L'action dédoublante du métal sur l'amine primaire, que MM. Sabatier et Senderens ont envisagée pour expliquer leurs résultats, ne peut dans ce cas être prise en considération, la température est trop basse pour que le nickel puisse provoquer un dédoublement. J'ai donc recherché la cause des transformations conduisant à l'amine secondaire dans les termes intermédiaires de l'hydrogénation, j'ai montré que l'hydrogène est fixé progressivement par le nitrile et que l'imine qui est le premier terme de l'addition donne lieu, par condensation, à des produits complexes. Ceux-ci hydrogénés conduisent tout d'abord à une base de Schiff puis à l'amine secondaire⁽¹⁾ (voir p. 25).

Pour un nitrile $RC \equiv N$ le mécanisme est représenté de la manière suivante :

(1) G. MIGNONAC, *C. R.*, t. **171**, 215 (1920).

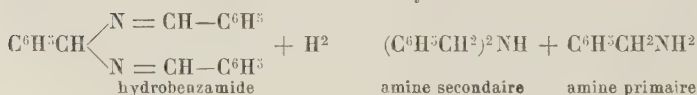
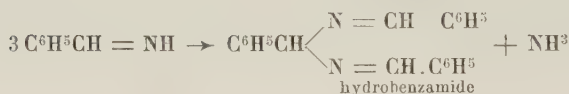
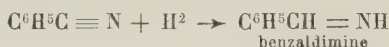
(2) VON BRAUN, *D. Ch. G.*, t. **56**, 1988 (1923).

(3) RUPE et HÖDEL, *Helvetica Chimica Acta*, t. **6**, p. 865 (1923).

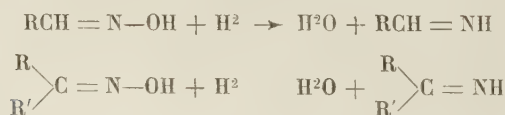


La complexité des produits de condensation varie avec la nature du résidu R. (Hexaméthylène tétramine, éthylidène imine, hydrobenzamide). Mais dès que R devient assez grand on remarque qu'ils tendent vers le type hydrobenzamide. Ce qui est le cas par exemple avec la plus simple des imines aromatique la benzaldimine $C^6H^5CH = NH$.

Le mécanisme de l'hydrogénation du benzonitrile pourra être représenté par les équations :



II. *Oximes* : J'ai montré (p. 37 et 43) le mécanisme de l'hydrogénation catalytique des oximes à basse température et en présence d'un solvant neutre et anhydre. Le premier effet de l'hydrogène est de se substituer à l'oxydrile en donnant une imine

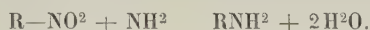


Les aldoximes conduiront à une aldimine et les réactions qui suivront la formation de cette base seront les mêmes que dans le cas des nitriles.

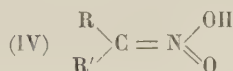
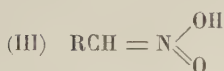
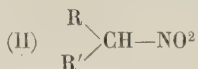
Les cétoximes conduiront à une cétimine $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ C = NH \\ \diagup \\ R' \end{matrix}$,

de la stabilité de cette substance dépendra l'importance des réactions de condensation et par suite la formation plus ou moins abondante d'amine secondaire.

III. *Dérivés nitrés* : Dans les dérivés nitrés, l'azote est normalement lié au carbone par une liaison simple et la réduction, suivie d'hydrogénation, devrait conduire uniquement à l'amine primaire.



Toutefois l'on sait que les dérivés nitrés primaires (I) et secondaires (II) peuvent être aussi envisagés sous la forme (III) et (IV).



Sous ces dernières formes ils sont susceptibles, par un mécanisme comparable à celui des oximes, de conduire à l'imine (aldimine ou cétimine) et, par suite, à l'amine secondaire.

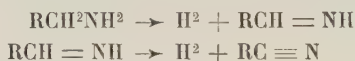
L'expérience montre qu'à basse température et dans un solvant neutre les dérivés nitrés sont aisément réduits par l'hydrogène en présence de nickel, mais qu'ils fournissent presque uniquement l'amine primaire ⁽¹⁾.

B. Hydrogénation en système gazeux (180 — 200°). — Ces conditions correspondent à la mise en œuvre de la

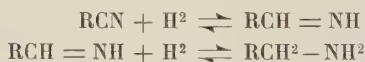
⁽¹⁾ Expériences inédites exécutées avec le mitrométhane, le 2 nitropropane, le 3 nitropentane et le phénylnitrométhane.

méthode originale de MM. Sabatier et Senderens. Nous avons vu que cette méthode appliquée aux nitriles et aux oximes conduit à un mélange d'amines dans lequel la base secondaire domine.

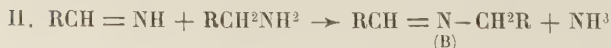
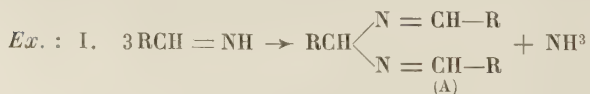
Pour expliquer sa formation nous pouvons faire intervenir le mécanisme indiqué à propos des expériences conduites à basse température et envisager l'hydrogénation progressive du nitrile ou de l'oxime avec formation intermédiaire d'imine. Cependant, à première vue on peut se demander, étant donné la puissance d'hydrogénation du nickel dans ces conditions, si le terme intermédiaire a une durée de vie suffisante pour se prêter aux réactions de condensation. J'ai montré (p. 27) qu'une amine primaire dirigée seule sur du nickel vers 200° donne lieu au dédoublement.



donc à cette température l'hydrogénation d'un nitrile peut être représentée par les équations d'équilibre.



et l'on conçoit que l'imine intermédiaire puisse se condenser, ou réagir sur les amines primaires avec dégagement simultané d'ammoniac.

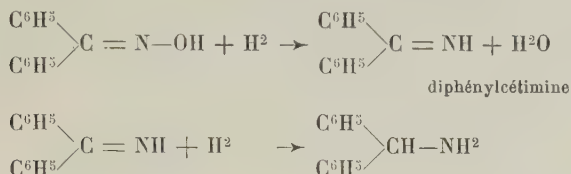


l'hydrogénation de (A) ou de (B) conduit à l'amine secondaire (voir p. 25).

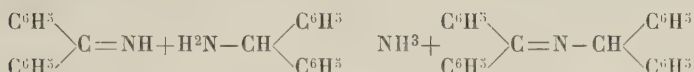
Cependant la réaction de condensation (I) qui, à froid et en milieu liquide est la réaction dominante (p. 71) me paraît,

ici, être également très importante; l'on remarque, en effet, que d'une manière générale *l'amine secondaire est d'autant plus abondante que l'imine intermédiaire se condense avec plus de facilité.*

Par exemple l'hydrogénation de la benzophénone oxime conduit presque exclusivement à l'amine primaire.



la diphénylcétimine est stable. Elle pourrait cependant réagir sur l'amine primaire



suivant le mécanisme (II). Mais cette réaction est peu importante

L'hydrogénation de l'acétophénone oxime ou de la propiophénone oxime conduit à une forte proportion d'amine secondaire : Les imines



se condensent avec facilité sur elles-mêmes avec dégagement d'ammoniac.

J'ajouterai qu'à température élevée (système gazeux ou milieu liquide), en raison des équilibres que j'ai signalés, la formation de l'amine secondaire est indépendante de la structure initiale du composé azoté, mais est en relation avec la possibilité d'existence d'une imine et avec la stabilité de

celle-ci. Exemple : le nitro-éthane, traité par la méthode Sabatier et Senderens conduit à une forte proportion d'amine secondaire tandis que le nitro-benzène, dans les mêmes conditions, donne exclusivement l'aniline.

C. Passage des amines primaires aux amines secondaires. —

Si l'on dirige sur du nickel maintenu vers 200-250° une amine primaire dérivée d'alcool primaire RCH^2NH^2 en même temps qu'un peu d'hydrogène, on observe un dégagement d'ammoniac et production d'amine secondaire. D'après ce que nous venons de voir, le mécanisme de cette transformation est facile à comprendre, l'amine est déshydrogénée et les produits de condensation de l'imine subissent ensuite l'hydrogénation.



La benzylamine traitée à 225-230° dans ces conditions conduit à un mélange qui renferme 7 à 8 % de dibenzylamine.

Rosenmund et Jordan (1) ont également montré qu'en milieu liquide et à une température suffisamment élevée les amines secondaires peuvent être obtenues par dédoublement des amines primaires. Ces auteurs opèrent en présence de palladium, dans un solvant de point d'ébullition élevé, tel que le xylène. Je reviendrai plus loin sur cette réaction.

(1) ROSENMUND et JORDAN, *Ber.*, 58, p. 51 (1925).

CHAPITRE III

DISCUSSION DES DIVERSES THÉORIES ÉMISES A PROPOS DE L'HYDROGÉNATION CATALYTIQUE DES FONCTIONS AZOTÉES

Depuis mes travaux sur le mécanisme de l'hydrogénation des nitriles et des oximes, plusieurs savants ont été amenés à réaliser l'hydrogénation de ces substances dans des conditions un peu différentes, soit en présence de nickel, soit en présence de platine ou de palladium. Dans tous les cas, les réactions secondaires que j'ai indiquées ont été observées, mais les différents auteurs ont cherché à expliquer leurs résultats en faisant intervenir des mécanismes divers; ce sont ces mécanismes que nous allons discuter.

Mécanisme de M. Rupe ⁽¹⁾. — MM. Rupe et Hödel ont hydrogéné les nitriles suivant un procédé identique à celui que nous avons décrit en présence de nickel, mais en substituant à l'alcool absolu ou à l'éther anhydre un mélange d'alcool, d'acétate d'éthyle et d'eau. Ils recommandent cette méthode pour la préparation des amines secondaires et ils expliquent le mécanisme de leur formation en admettant que l'imine, premier terme de l'hydrogénation, est en partie hydrogéné en amine primaire et en partie hydrolysée en aldéhyde et ammoniac. L'amine primaire et l'aldéhyde se condensent en donnant naissance à une base de Schiff qui,

⁽¹⁾ RUPE et GLENZ, *Helv. chim. acta.*, **5**, 937, (1923).

RUPE et HÖDEL, *Helv. chim. acta.*, **6**, 866 (1923).

par hydrogénations ultérieures, conduira à l'amime secondaire.

Tout d'abord cette théorie n'est pas générale, elle ne peut être prise en considération dans le cas où l'on opère en l'absence d'eau soit un système gazeux comme MM. Sabatier et Senderens, soit dans des solvants anhydres, comme dans nos expériences, puisque l'aldéhyde ne peut se former dans ces conditions.

M. Rupe a basé son mécanisme sur une expérience où il a montré que l'immobilisation de l'aldéhyde entraîne la disparition de la plus grande partie de l'amine secondaire.

Pour bloquer l'aldéhyde au fur et à mesure de sa formation, M. Rupe a introduit dans le milieu réactionnel un excès de phénylhydrazine. Ayant observé, d'autre part, que la phénylhydrazone est hydrogénée avec plus de difficulté que le nitrile et que l'on ne peut attribuer la formation d'amine primaire au dédoublement de la phénylhydrazone par l'hydrogène, il conclut que l'absence d'amine secondaire résulte uniquement de la disparition de l'aldéhyde.

Nous ferons observer que si la phénylhydrazane n'est pas facilement hydrogénée, il n'en est pas de même de la phénylhydrazine. Cette base est aisément dédoublée par hydrogénation catalytique en aniline et ammoniac. Or, M. Rupe a signalé au cours de ses expériences la production de quantités appréciables d'aniline.

L'introduction de la phénylhydrazine équivaut à un changement de la concentration en ammoniac et à une orientation de la réaction vers l'amine primaire suivant le mécanisme que j'ai donné (1).

Cette manière de voir a été d'ailleurs confirmée par des expériences exécutées avec M. Ch. Ritter (2) sur l'hydrogé-

(1) G. MIGNONAC, *C. R.*, **171**, p. 114 (1920).

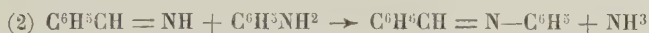
(2) Ch. RITTER, *Thèse Strasbourg* (1927).

nation de mélange équimoléculaire de benzylamine et d'aldéhyde benzoïque sous des concentrations croissantes d'ammoniac.

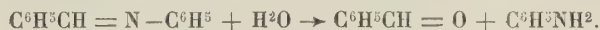
Mécanisme de M. Von Braun. — M. Von Braun ⁽¹⁾ a étudié, comme nous, l'hydrogénation des nitriles dans des solvants indifférents. L'aldéhyde étant exclu, il suppose qu'une partie de l'imine est transformée, par hydrogénation en amine primaire et que celle-ci réagit à son tour sur l'imine non transformée en donnant une base de Schiff. La base de Schiff par fixation d'hydrogène conduit à l'amine secondaire.

Nous avons vu (p. 58) que les imines réagissent avec facilité sur les amines primaires et nous avons pu donner une idée de la vitesse et de la réaction. Nous pensons que celle-ci est trop faible pour intervenir exclusivement dans le mécanisme des réactions observées au cours de l'hydrogénation des nitriles, soit dans les conditions expérimentales de M. Von Braun, soit dans celles de nos expériences. D'ailleurs, l'essai suivant est concluant à ce sujet :

J'ai hydrogéné le benzonitrile en utilisant comme solvant l'aniline et en limitant l'addition de l'hydrogène à une molécule. D'après le mécanisme de Von Braun, l'on devrait avoir :



formation de benzalaniline. Celle-ci, après séparation, peut être aisément caractérisée par un dédoublement hydrolytique.



Or, le produit que j'ai séparé était uniquement constitué par de benzal-benzylamine ($\text{C}^6\text{H}^5\text{CH} = \text{N}-\text{CH}^2-\text{C}^6\text{H}^5$) et au

(1) VON BRAUN, *D. Ch. G.*, **56**, p. 1988 (1923).

dédoublément par hydrolyse, il n'était même pas possible de caractériser l'aniline par l'une de ses réactions sensibles.

Ceci montre nettement que la vitesse de condensation de l'imine l'emporte de beaucoup sur la vitesse de réaction de cette base sur les amines et que le mécanisme de M. Von Braun n'intervient pas d'une manière prépondérante au cours de l'hydrogénation des nitriles.

Mécanisme de M. Rosenmund ⁽¹⁾. — M. Rosenmund revient à l'idée de MM. Sabatier et Senderens et suppose un dédoublement de l'amine primaire sous l'influence du catalyseur, il compare cette réaction à la réduction catalytique des aldéhydes où M. Vavon a observé des éthers oxydes que des réactions intermédiaires ne peuvent faire prévoir.

Ayant montré que le palladium peut agir sur l'alcool benzylique comme catalyseur de déshydratation, M. Rosenmund admet, par analogie, que dans le cas des nitriles le palladium, catalyseur d'hydrogénation, peut en même temps favoriser la décomposition des amines primaires en amines secondaires avec dégagement d'ammoniac.

Pour préciser cette idée, M. Rosenmund signale que la quinoléine ajoutée à l'alcool benzylique empêche la déshydratation par le palladium, ajoutée au para oxy cyanure de benzyle elle empêche la formation de l'amine secondaire pendant l'hydrogénation. D'autre part, si l'on chauffe une amine primaire, par exemple : la benzylamine, dans le xylène, en présence de palladium, on constate que dans un courant d'hydrogène, elle peut être transformée en amine secondaire avec un bon rendement; si au lieu d'hydrogène on fait passer un courant d'air, on obtient surtout de la benzalbenzylamine; dans un courant d'azote, on

(1) ROSENMUND. *Ber.*, **56**, p. 2234 (1923).

forme l'amine secondaire et une faible proportion de benzalbenzylamine ⁽¹⁾.

Les faits observés par M. Rosenmund sont très intéressants, mais ses arguments ne nous paraissent pas décisifs pour admettre une action double du catalyseur. Cette manière de voir est en opposition [avec le fait que l'on obtient également, en l'absence de catalyseur, les amines secondaires lors de la réduction des nitriles, en milieu sensiblement neutre, par exemple, au moyen de l'alliage Dewarda, dans les conditions où l'ont utilisé Brunner et Rapin ⁽²⁾]. En outre, on conçoit mal la formation de corps du type de la benzalbenzylamine chaque fois que, à la température ordinaire, on réalise l'hydrogénation incomplète des nitriles (voir p. 17).

Les observations de M. Rosenmund sont aisées à interpréter au moyen du mécanisme que nous avons donné :

1° *Action de la Quinoléine.* — Nous avons vu que dans le cas particulier de l'hydrogénation du para oxy cyanure de benzyle, M. Rosenmund signale qu'une addition de quinoléine empêche la formation de l'amine secondaire, mais il indique en outre que contrairement à ce qui se passe avec d'autres nitriles (benzonitrile cyanure de benzyle), l'hydrogénation effectuée en présence d'acide acétique conduit à une notable proportion d'amine secondaire. Nous pensons que le caractère électronégatif de la p.oxyphényléthanaldimine est tel que la combinaison avec les bases est plus stable que la combinaison avec les acides. C'est avec la quinoléine que la stabilisation de l'imine intermédiaire est le mieux réalisée.

2° *Chauffage de la benzylamine en présence de palladium dans une atmosphère d'hydrogène, d'oxygène ou d'azote.*

(1) ROSENMUND et JORDAN, *Ber*, 58, p. 51 (1925).

(2) BRUNNER et RAPIN, *loc. cit.*

En présence d'hydrogène, les équilibres que nous avons signalés entre l'amine et l'imine pouvant se trouver réalisés sous l'influence du catalyseur, il s'en suivra une condensation de l'imine. Les produits résultant de cette condensation subissent l'hydrogénation et conduisent à l'amine secondaire.

En présence d'oxygène, une partie de l'hydrogène résultant de la deshydrogénation de l'amine est brûlée, d'où hydrogénation incomplète des produits de condensation et formation de benzalbenzylamine.

En présence d'azote, l'hydrogène issu de la décomposition de l'amine primaire subsiste, il peut, sous l'influence du catalyseur, être fixé par les produits de condensation, et il en résulte la production simultanée de la base de Schiff et de l'amine secondaire.

Cette manière de voir est d'ailleurs confirmée par les expériences de M. Gulevitch ⁽¹⁾. Ce savant a constaté qu'en présence de palladium on ne peut plus passer de l'amine primaire à l'amine secondaire, dès que la concentration en hydrogène est suffisante (en présence de H² sous deux atmosphères le dédoublement de l'éthylamine est impossible).

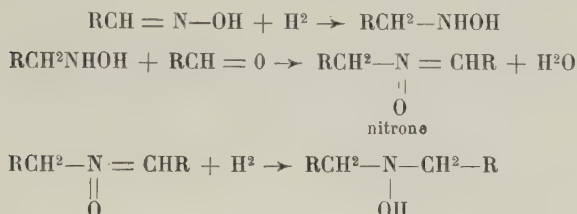
Mécanisme de M. Vavon ⁽²⁾. — En réduisant les oximes en solution alcoolique par l'hydrogène et le noir de platine, mais en présence d'acide chlorhydrique, M. Vavon a obtenu à partir de cétoximes de la série aliphatique les β .hydroxylamines primaires correspondantes et à partir d'aldoximes de la série aliphatique les β .hydroxylamines secondaires, par contre la benzophénone oxime conduit uniquement à la benzyldrylamine.

Pour expliquer ses très intéressantes observations, M. Vavon admet que l'acide chlorhydrique exerce une pro-

⁽¹⁾ GULEVITCH, *Ber.*, 57, p. 1645 (1924).

⁽²⁾ VAVON et BERTON, *Bull. Soc. Chim.* (4), 37, 301 (1925). — VAVON et KRAJČINOVIC, *Bull. Soc. chim.* (4), 43, 241.

tection contre l'hydrogénation ultérieure de l'hydroxylamine. Cette protection s'atténue à mesure que le radical fixé à l'azote prend un caractère négatif plus marqué (benzophénone oxime). Quand à la formation des β .hydroxylamines secondaires à partir des aldoximes aliphatiques, M. Vavon l'envisage suivant un mécanisme où il fait intervenir les *nitrones* de Pfeiffer. Celles-ci résulteraient de la combinaison de l'hydroxylamine avec l'aldéhyde qui a pu se former :

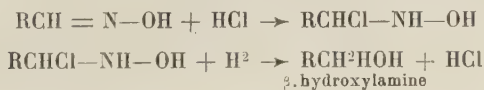


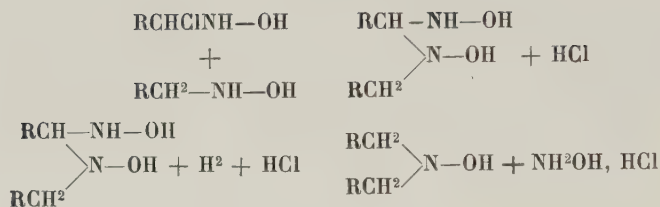
Nous avons montré (p. 37 et 43) que la réduction des oximes par l'intermédiaire des catalyseurs effectués en milieu neutre conduisait à l'imine.

C'est à dire que le premier effet de l'hydrogène est de provoquer le départ de l'oxhydrile fixé à l'azote. — Nous sommes conduits à penser que M. Vavon a réduit non pas les oximes, mais les produits de fixation de l'acide chlorhydrique sur les oximes, et c'est cette fixation préalable d'hydracide qui a changé complètement l'allure de la réduction.

Les différences observées par M. Vavon, suivant que les groupements fixés au voisinage de l'azote ont un caractère négatif plus ou moins accentués, subsistent. Quand le caractère négatif est tel qu'il diminue la facilité d'addition de l'acide chlorhydrique, la réaction normale réapparaît.

Le mécanisme que nous donnons est le suivant :





Il justifie le rôle important de l'acide chlorhydrique mis en évidence par M. Vavon.

Mécanisme de M. Kindler. — Récemment M. Kindler ⁽¹⁾ ayant effectué des réductions d'aminocarbinols, en présence d'amalgame d'aluminium et d'eau, a constaté la formation d'amines secondaires. Il a généralisé ses résultats et a indiqué un mécanisme de l'hydrogénation des nitriles où il fait intervenir le carbinol pour expliquer la production de l'amine secondaire. Le carbinol résulterait de l'action de l'eau sur l'aldimine intermédiaire.

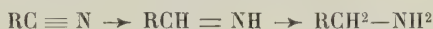
Nous indiquerons que le mécanisme de M. Kindler ne saurait expliquer les réactions observées en opérant un milieu anhydre, soit en système gazeux soit en système liquide. Tandis que les résultats obtenus par ce savant peuvent être aisément interprétés par le simple jeu des concentrations en ammoniac suivant le mécanisme que j'ai donné.

(¹) KINDLER, *Ber*, t. 485, p. 113 (193').

CONCLUSIONS

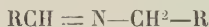
1. Les principaux résultats du présent travail peuvent être résumés de la manière suivante qui permet de voir dans quel ordre d'idées mes recherches ont été exécutées.

2. En premier lieu j'ai étudié le mécanisme de l'hydrogénation catalytique des nitriles, à température aussi basse que possible et dans des solvants anhydres. J'ai montré que la fixation de l'hydrogène est progressive



mais que le terme intermédiaire (aldimine), que je n'ai pu isoler, est très instable et qu'il faut attribuer à l'évolution de cette substance les réactions secondaires importantes fréquemment observées au cours de l'hydrogénation des nitriles.

3. J'ai montré que dans les conditions habituelles d'utilisation des méthodes catalytiques l'hydrogénation des nitriles conduit aux substances résultant de l'addition de l'hydrogène sur le produit de condensation du terme intermédiaire. J'ai isolé des bases de Schiff du type :



qui représentent l'étape entre le produit de condensation de l'aldimine et l'amine secondaire.

4. Il est bien connu que par hydrogénation catalytique les aldoximes sont transformées en un mélange d'amines ou la base secondaire domine. J'ai pu établir que la première action de l'hydrogène sur les oximes est d'éliminer l'oxhydrile



et que par suite de la formation d'aldimine le mécanisme de l'hydrogénation des aldoximes est analogue à celui des nitriles.

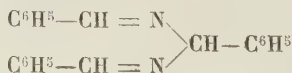
5. On savait déjà que les amines du type RCH^2NH^2 dirigées sur du nickel divisé y perdent de l'hydrogène à $225 - 250^\circ$ en donnant le nitrile correspondant. J'ai montré que cette transformation est progressive et que l'on peut mettre en évidence les équilibres



ce qui permet d'affirmer que toute substance azotée susceptible de donner, par hydrogénation, l'amine RCH^2NH^2 conduira, si l'on applique la méthode Sabatier et Senderens, à un mélange d'amines.

6. Etant donné l'intérêt que présente la vitesse d'évolution de l'aldimine pour les réactions que je viens d'indiquer, j'ai préparé le chlorhydrate de benzaldimine, par la méthode de Busch, et j'ai examiné la manière dont se comporte la base à l'état libre.

La benzaldimine ne m'est apparue stable que sous une très forte concentration d'ammoniac : aussitôt que l'on élimine ce gaz le produit se condense et, même à -30° , conduit rapidement à l'hydrobenzamide



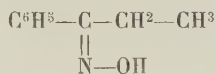
Ces observations m'ont permis d'établir que les aldimines décrites jusqu'ici sous forme de monomères et à l'état de base libre ne pouvaient exister dans les conditions signalées par les auteurs.

7. La seule aldimine dont on connaît, à l'heure actuelle, un produit de condensation bien défini est la benzaldimine. Je crois que cette base représente, dans l'échelle des imines aldéhydiques, un terme de réactivité moyenne : son produit de condensation, l'hydrobenzamide, est relativement simple. Il était intéressant d'examiner l'hydrogénation de ce produit en appliquant le procédé mis en œuvre pour les nitriles. J'ai constaté que, contrairement à ce que l'on pensait, la première action de l'hydrogène est de scinder la molécule avec formation de benzalbenzylamine et de benzaldimine



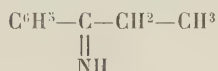
Ces résultats s'accordent avec les observations déjà faites à propos des nitriles.

8. Par traitement des cétoximes le mécanisme donné au sujet des aldoximes a pu être vérifié en isolant le cétimine à l'état libre. Par exemple dans le cas de la propiophénone oxime

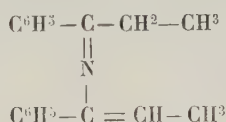


tous les termes de l'hydrogénation sont identifiés.

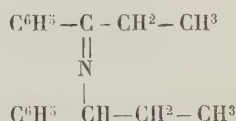
La cétimine



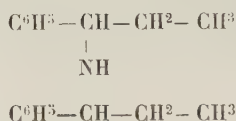
Le produit de condensation



La base de Schiff



L'amine secondaire



9. Par dédoublement catalytique, avec séparation d'hydrogène, des amines primaires dérivées d'alcool secondaire j'ai obtenu les cétimines.

10. La stabilité des cétimines varie suivant la nature des résidus fixés au groupement fonctionnel. Comme les aldimines les cétimines aliphatiques ne peuvent être isolées en raison de la rapidité de leur condensation; les cétimines aromatiques sont stables tandis que les cétimines mixtes évoluent lentement et donnent, par union de deux molécules avec séparation d'ammoniac, les cétisocétimines.

L'étude du mécanisme de la condensation des cétimines a fait l'objet de la deuxième partie de ce travail. J'ai montré que la réaction qui donne naissance aux cétisocétimines pouvait être comparée à celle qui produit les bases de Schiff par condensation d'une amine avec une cétimine stable. Ces deux réactions sont réversibles; leur vitesse est du même ordre et

elles donnent lieu aux mêmes équilibres. Dans les deux cas la condensation s'arrête dès que la concentration de l'ammoniac atteint une certaine valeur.

Ces observations m'ont permis de préciser l'existence de la tautomérie *imine-énamine* dans les cétimines. Elles montrent, en outre, que l'on peut stabiliser les imines au moyen de l'ammoniac.

11. En possession de ces résultats, j'ai examiné le mécanisme de l'hydrogénation catalytique des fonctions azotées : nitriles, oximes, dérivés nitrés, éthers nitreux. Les réactions secondaires souvent observées dans le traitement de ces divers composés peuvent être aisément expliquées en faisant intervenir la plus ou moins grande stabilité de l'imine intermédiaire.

Depuis mes travaux, plusieurs savants, MM. Rupe, von Braun, Rosenmund, Vavon, Kindler, ont, en raison de circonstances expérimentales particulières, envisagé d'autres théories. Ces théories sont discutées dans le dernier chapitre de ce mémoire. Il résulte de cette discussion que le mécanisme basé sur la condensation des imines est celui qui, jusqu'ici, représente le mieux les faits, indépendamment de toute condition expérimentale.

12. Les conclusions de ce travail ont subi dans la suite de nouvelles vérifications.

Avec M. Ch. Ritter j'ai montré que la stabilisation de l'imine par l'ammoniac ou l'anhydride acétique permet d'orienter l'hydrogénation des nitriles et des oximes vers la formation exclusive de l'amine primaire ou de son dérivé acétylé. Avec MM. P. Mettelock et F. Koenig nous avons pu isoler, sous forme de dérivés acétylés les aldimines aliphatiques et aromatiques et les cétimines aliphatiques.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Activation des molécules organiques
sous l'influence de l'effluve.**

Vu et approuvé :

Paris, le 27 décembre 1932.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
S. CHARLÉTY.

